

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 December 1999 (13.12.99)	
International application No. PCT/DE99/01159	Applicant's or agent's file reference P60081PCT
International filing date (day/month/year) 15 April 1999 (15.04.99)	Priority date (day/month/year) 20 April 1998 (20.04.98)
Applicant MEYER, Heinrich et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
29 October 1999 (29.10.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Diana Nissen
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)  
(max. 12 Zeichen) P60081PCT

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Verfahren zum Herstellen von metallisierten Substratmaterialien

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Atotech Deutschland GmbH  
Erasmusstraße 20  
10553 Berlin  
DE

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

MEYER, Heinrich Dr. Dr.  
Bismarckstraße 8 B  
14109 Berlin  
DE

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☒ Anwalt

☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Effert, Bressel und Kollegen  
Radickestraße 48  
12489 Berlin  
DE

Telefonnr.:

030 670 00 60

Telefaxnr.:

030 670 00 670

Fernschreibnr.:

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.



Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

SCHULZ, Ralf, Dr.  
Erdmannstraße 45  
16540 Hohen Neuendorf  
DE

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☒ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

HEINZ, Roland, Dr.  
Schöne Aussicht 3  
37154 Northeim  
DE

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☒ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

KLUSMANN, Eckart  
Poststraße 93  
53840 Troisdorf  
DE

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☒ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder  
☐ Anmelder und Erfinder  
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.



Feld Nr. V BESTIMMUNGEN IN STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

- ☐ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albanien                          | <input type="checkbox"/> LS Lesotho   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien                          | <input type="checkbox"/> LT Litauen   |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich                        | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg                                       |
| <input type="checkbox"/> AU Australien                        | <input type="checkbox"/> LV Lettland  |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan                      | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau                                 |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina               | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar                                      |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                          | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien                         | <input type="checkbox"/> MN Mongolei  |
| <input type="checkbox"/> BR Brasilien                         | <input type="checkbox"/> MW Malawi  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus                           | <input type="checkbox"/> MX Mexiko  |
| <input type="checkbox"/> CA Kanada                            | <input type="checkbox"/> NO Norwegen  |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein  | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland                                      |
| <input type="checkbox"/> CN China                             | <input type="checkbox"/> PL Polen   |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba                              | <input type="checkbox"/> PT Portugal  |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik             | <input type="checkbox"/> RO Rumänien  |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland                       | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation                            |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark                          | <input type="checkbox"/> SD Sudan   |
| <input type="checkbox"/> EE Estland                           | <input type="checkbox"/> SE Schweden  |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien                           | <input type="checkbox"/> SG Singapur  |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland                          | <input type="checkbox"/> SI Slowenien                                       |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich            | <input type="checkbox"/> SK Slowakei  |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada                           | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone                                    |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien                          | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan                                   |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana                             | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan                                    |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia                            | <input type="checkbox"/> TR Türkei  |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatien                          | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago                             |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn                            | <input type="checkbox"/> UA Ukraine   |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien                        | <input type="checkbox"/> UG Uganda  |
| <input type="checkbox"/> IL Israel                            | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika       |
| <input type="checkbox"/> IN Indien                            | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan                                      |
| <input type="checkbox"/> IS Island                            | <input type="checkbox"/> VN Vietnam   |
| <input type="checkbox"/> JP Japan                             | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien                                     |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia                             | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe  |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan                       |   |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea         |   |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan                        |   |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia                       |   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka                         |   |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia                           |   |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines nationalen Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigeireiten sind:

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgeschühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)






<b>Feld Nr. VI PRIORITÄTSANTRAG</b>		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 20.04.1998	19817388.1	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☒ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) 1 bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

\* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

<b>Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE</b>		
Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an: der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):	Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):	
ISA /	Datum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen Staat (oder regionales Amt)

<b>Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE</b>	
Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:	Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:
Antrag : 4	1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 21	2. <input checked="" type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmachten
Ansprüche : 2	3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
Zusammenfassung : 1	4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
Zeichnungen :	5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
Sequenzprotokollteil der Beschreibung :	6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
Blattzahl insgesamt : 28	7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):	8. <input type="checkbox"/> Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
	9. <input checked="" type="checkbox"/> Sonstige (einzeln auflühren): Abschrift der Prioritätsanm.
	Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird: deutsch

<b>Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS</b>	
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.	
 Dr. Burkhard Bressel	

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen:  <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:



6 1 2

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>P60081PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 99/ 01159</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/04/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/04/1998</b>
Anmelder <b>ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



keine der Abb.



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



1

2

3

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C23C 28/02, H05K 3/02, H05K 3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C23C, H05K

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPIL, JAPIO

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4990363 A (HARALD SUHR ET AL), 5 Februar 1991 (05.02.91), Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 55, Ansprüche 3,6, Zusammenfassung --	1-11
A	US 4717587 A (HARALD SUHR ET AL), 5 Januar 1988 (05.01.88), Spalte 1, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 36, Ansprüche 1-4, Zusammenfassung --	1-11
A	DE 3512196 A1 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH ET AL), 16 Oktober 1986 (16.10.86), Seite 7, Zeile 1 - Zeile 36, Ansprüche 1,4,8,11 --	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipis oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7 Oktober 1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
- Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel(+31-70)340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax(+31-70)340-3016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02.11.99

Bevollmächtigter Bediensteter

INGRID GRUNDFELT/ELY



## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3294059 A (C.R. BARNES ET AL), 27 Dezember 1966 (27.12.66), Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 38, Anspruch 1  -- -----	1-11





## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
30/08/99

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01159

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4990363 A	05/02/91	DE 3744062 A	13/07/89
		EP 0321734 A	28/06/89
		JP 1259170 A	16/10/89
US 4717587 A	05/01/88	AT 74086 A	15/07/93
		AT 397328 B	25/03/94
		CA 1282367 A	02/04/91
		CN 1005240 B	20/09/89
		DE 3510982 A	25/09/86
		DE 3680691 A	12/09/91
		EP 0195223 A,B	24/09/86
		JP 61221367 A	01/10/86
DE 3512196 A1	16/10/86	KEINE	
US 3294059 A	27/12/66	KEINE	



5050  
09673960  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

3

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>P60081PCT</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. <b>PCT/DE99/01159</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>15 April 1999 (15.04.99)</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) <b>20 April 1998 (20.04.98)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C23C 28/02</b>		
Applicant <b>ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH</b>		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand <b>29 October 1999 (29.10.99)</b>	Date of completion of this report <b>12 July 2000 (12.07.2000)</b>
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

DOCUMENT PROCESSING  
BRANCH  
00 DEC -7 AM 9:43

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/01159

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

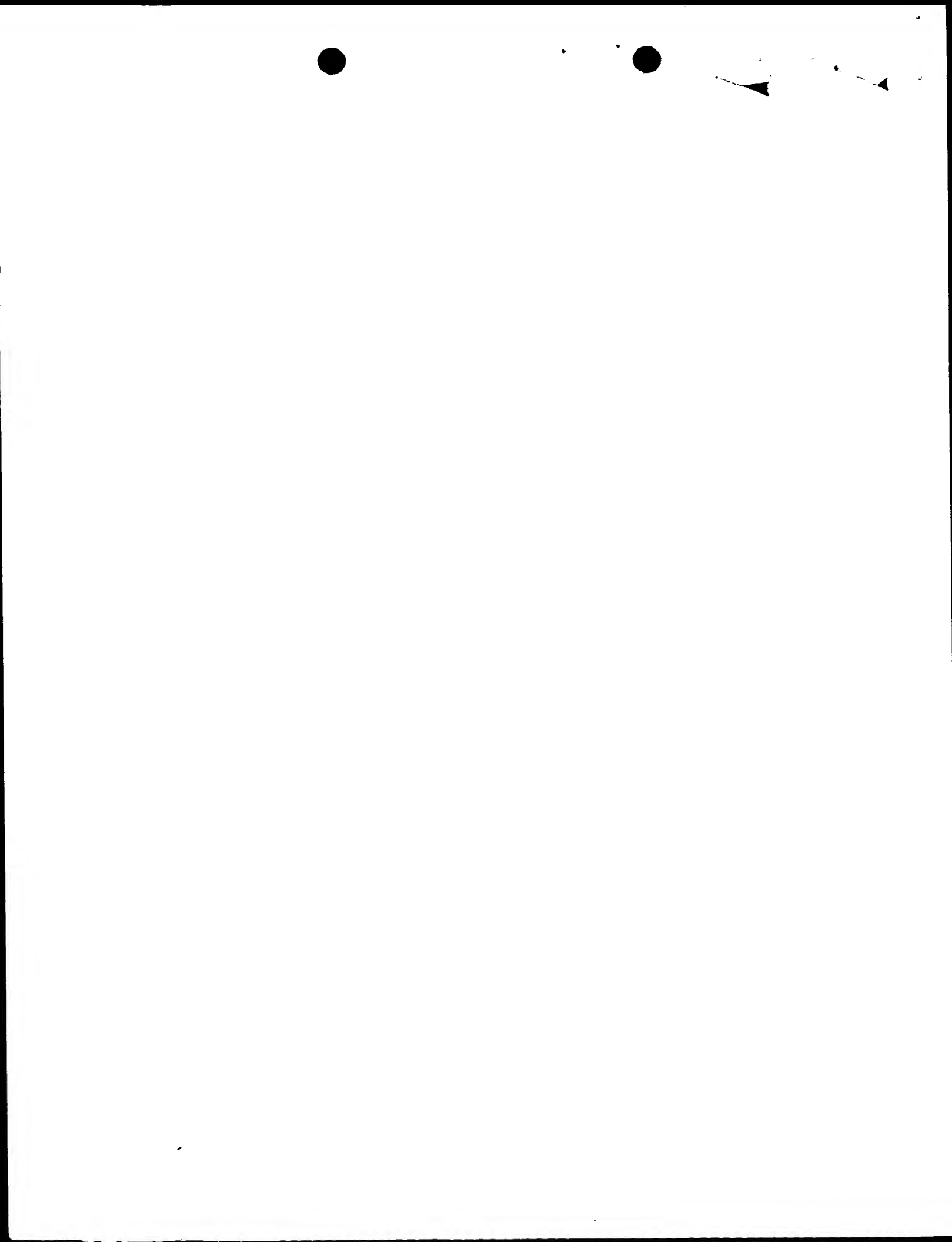
- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-21, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-11, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/01159

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

This report makes reference to the following document:  
D1: US-4 990 363

PCT Article 33(2)

D1 describes a method for producing adhesive metallic layers on fluoropolymer surfaces.

The first layer is deposited by decomposing organo-metallic compounds with a glow-discharge method.

The second metallic layer is deposited by means of a currentless or galvanic bath (column 2, lines 32-56).

D1 does not mention that the first metallic layer consists of Ni.

Claims 1 to 11 are therefore novel and meet the requirements of PCT Article 33(2).

PCT Article 33(3)

According to D1, organo-metallic compounds of the elements in the subgroups 1 and 8 are used, column 3, lines 4-7.

The examples use Cu, Pd, Pt and Au. The adhesiveness values can be seen in Tables 1 and 3. These layers are





firmly adhered.

D1 does not mention that the base material surface must be excessively roughened prior to the first metallic layer being deposited, as described in the letter of March 13, 2000.

D1 does not suggest that using Ni should be avoided. The subject matter of Claim 1 of the present application is therefore regarded as a selection from the known prior art.

The applicants have not shown an unexpected effect from using Ni as a first metallic layer. The application does not give any results with adhesiveness values.

Furthermore, Claim 1 is not limited to Ni for the first metallic layer. According to Claim 1, method step a, the first metallic layer contains an undefined amount of Ni. The content of the remainder of the metallic layer is also undefined.

The additional features of independent Claims 10 and 11 appear to be conventional.

Claims 1, 10 and 11 therefore do not meet the requirements of PCT Article 33(3).

Dependent Claims 2 to 9 do not appear to contain any additional features which, in combination with the features of any claim to which they refer, could lead to a subject matter that involves an inventive step. The reasons therefor are as follows:

The features of Claims 3 and 4 are known from D1, column 2, lines 50-51.

Prior to the glow discharge method in D1, the surface is



treated with a corrosive-gas. According to Example 3, a gas mixture of oxygen and tetrafluormethane is used as the corrosive gas, cf. also Table 2. The features of Claims 6 and 9 are therefore known from D1.

The applicants have not shown an unexpected effect for the features of Claims 2, 5, 7 and 8.



**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

According to Claim 7, the average roughness value  $R_a$  is "no higher than 100 nm, preferably no higher than 20  $\mu\text{m}$ ". Since 20  $\mu\text{m}$  is very much higher than 100 nm, this should read 20 nm, as in the description, page 9, line 27.

The use of a method is the method, cf. Claims 10 and 11.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 17 JUL 2000

WIPO

PCT



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>P60081PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE99/01159</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/04/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>20/04/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C23C28/02</b>		
Anmelder <b>ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH et al.</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

**CORRECTED  
VERSION**

Datum der Einreichung des Antrags  <b>29/10/1999</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>12. 07. 00</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Mayne, J</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8572  





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/01159

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-21                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-11                      ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                  Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-11
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen: D1: US-4,990,363

Artikel 33(2) PCT

D1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von haftfesten Metallschichten auf Fluoropolymeroberflächen.

Die erste Schicht wird durch Zersetzung von Organometallverbindungen mit einem Glimmentladungsverfahren abgeschieden.

Die zweite Metallschicht wird mittels eines stromlosen bzw. galvanischen Bades abgeschieden (Sp. 2, Z. 32-56).

D1 erwähnt nicht, daß die erste Metallschicht aus Ni besteht.

Ansprüche 1-11 sind somit neu und erfüllen die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

Artikel 33(3) PCT

Laut D1 werden Organometallverbindungen der Elemente in den Nebengruppen 1 und 8 verwendet, Sp. 3, Z. 4-7. Die Beispiele verwenden Cu, Pd, Pt und Au. Die Haftfestigkeitswerte sind in Tabelle 1 und 3 zu sehen. Diese Schichten haften fest.

D1 erwähnt nicht, daß die Basismaterialoberfläche vor der Abscheidung der ersten Metallschicht übermässig aufgeraut werden muß, wie im Schreiben vom 13.3.00 ausgeführt.

D1 gibt keinen Hinweis, daß Ni zu vermeiden wäre. Der Gegenstand des Anspruchs 1 der derzeitigen Anmeldung wird daher als eine Auswahl vom bekannten Stand der Technik betrachtet.

Die Anmelderin hat keinen unerwarteten Effekt für die Verwendung von Ni als erste



Metallschicht gezeigt. In der Anmeldung gibt es keine Ergebnisse mit Haftfestigkeitswerten.

Ausserdem ist Anspruch 1 nicht auf Ni für die erste Metallschicht beschränkt. Gemäß Anspruch 1, Verfahrensschritt a, enthält die erste Metallschicht Ni in undefinierten Mengen. Der Inhalt des Rests der Metallschicht ist auch undefiniert.

Die zusätzlichen Merkmale der unabhängigen Ansprüche 10 und 11 scheinen konventionell zu sein.

Ansprüche 1, 10 und 11 erfüllen somit nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Die abhängigen Ansprüche 2-9 scheinen keine zusätzlichen Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den die Ansprüche 2-9 rückbezogen sind, zu einem auf erfinderischer Tätigkeit beruhenden Gegenstand führen könnten. Die Gründe dafür sind die folgenden:

Die Merkmale der Ansprüche 3 und 4 sind aus D1 bekannt, Sp. 2, Z. 50-51.

Vor dem Glimmentladungsverfahren von D1 wird die Oberfläche mit Ätzgas behandelt. Laut Beispiel 3 wird eine Gasmischung von Sauerstoff und Tetrafluoromethan als Ätzgas verwendet, siehe auch Tabelle 2. Die Merkmale der Ansprüche 6 und 9 sind daher aus D1 bekannt.

Die Anmelderin hat keinen unerwarteten Effekt für die Merkmale der Ansprüche 2, 5, 7 und 8 gezeigt.

#### Zu Punkt VIII

#### Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Laut Anspruch 7 ist der Mittenrauhwert  $R_a$  "höchstens 100 nm, vorzugsweise höchstens 20  $\mu\text{m}$ ". Da 20  $\mu\text{m}$  sehr viel grösser als 100 nm ist, sollte es 20 nm sein, wie in der Beschreibung, S. 9, Z. 27.

Die Anwendung eines Verfahrens ist ein Verfahren, siehe Ansprüche 10 und 11.





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN  
Radickestrasse 48  
12489 Berlin  
ALLEMAGNE

Eingegangen

13. Juli 2000

Erledigt: .....

## PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

12. 07. 00

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
P60081PCT

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE99/01159

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
15/04/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
20/04/1998

Anmelder

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

#### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

~~CORRECTED VERSION~~

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde

 Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Myers, J

Tel. +49 89 2399-8111





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>P60081PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE99/01159</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/04/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>20/04/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C23C28/02</b>		
Anmelder <b>ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH et al.</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
- I ☒ Grundlage des Berichts
  - II ☐ Priorität
  - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>29/10/1999</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>12.07.00</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Mayne, J</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8572 



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/01159

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-21                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-11                      ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:  
☐ Ansprüche,                Nr.:  
☐ Zeichnungen,            Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-11
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**





Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen: D1: US-4,990,363

Artikel 33(2) PCT

D1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von haftfesten Metallschichten auf Fluoropolymeroberflächen.

Die erste Schicht wird durch Zersetzung von Organometallverbindungen mit einem Glimmentladungsverfahren abgeschieden.

Die zweite Metallschicht wird mittels eines stromlosen bzw. galvanischen Bades abgeschieden (Sp. 2, Z. 32-56).

D1 erwähnt nicht, daß die erste Metallschicht aus Ni besteht.

Ansprüche 1-11 sind somit neu und erfüllen die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

Artikel 33(3) PCT

Laut D1 werden Organometallverbindungen der Elemente in den Nebengruppen 1 und 8 verwendet, Sp. 3, Z. 4-7. Die Beispiele verwenden Cu, Pd, Pt und Au. Die Haftfestigkeitswerte sind in Tabelle 1 und 3 zu sehen. Diese Schichten haften fest.

D1 erwähnt nicht, daß die Basismaterialoberfläche vor der Abscheidung der ersten Metallschicht übermäßig aufgeraut werden muß, wie im Schreiben vom 13.3.00 ausgeführt.

D1 gibt keinen Hinweis, daß Ni zu vermeiden wäre. Der Gegenstand des Anspruchs 1 der derzeitigen Anmeldung wird daher als eine Auswahl vom bekannten Stand der Technik betrachtet.

Die Anmelderin hat keinen unerwarteten Effekt für die Verwendung von Ni als erste



Metallschicht gezeigt. In der Anmeldung gibt es keine Ergebnisse mit Haftfestigkeitswerten.

Ausserdem ist Anspruch 1 nicht auf Ni für die erste Metallschicht beschränkt. Gemäß Anspruch 1, Verfahrensschritt a, enthält die erste Metallschicht Ni in undefinierten Mengen. Der Inhalt des Rests der Metallschicht ist auch undefiniert.

Die zusätzlichen Merkmale der unabhängigen Ansprüche 10 und 11 scheinen konventionell zu sein.

Ansprüche 1, 10 und 11 erfüllen somit nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Die abhängigen Ansprüche 2-9 scheinen keine zusätzlichen Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den die Ansprüche 2-9 rückbezogen sind, zu einem auf erfinderischer Tätigkeit beruhenden Gegenstand führen könnten. Die Gründe dafür sind die folgenden:

Die Merkmale der Ansprüche 3 und 4 sind aus D1 bekannt, Sp. 2, Z. 50-51.

Vor dem Glimmentladungsverfahren von D1 wird die Oberfläche mit Ätzgas behandelt. Laut Beispiel 3 wird eine Gasmischung von Sauerstoff und Tetrafluoromethan als Ätzgas verwendet, siehe auch Tabelle 2. Die Merkmale der Ansprüche 6 und 9 sind daher aus D1 bekannt.

Die Anmelderin hat keinen unerwarteten Effekt für die Merkmale der Ansprüche 2, 5, 7 und 8 gezeigt.

#### Zu Punkt VIII

##### Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Laut Anspruch 7 ist der Mittenrauhwert  $R_a$  "höchstens 100 nm, vorzugsweise höchstens 20  $\mu\text{m}$ ". Da 20  $\mu\text{m}$  sehr viel grösser als 100 nm ist, sollte es 20 nm sein, wie in der Beschreibung, S. 9, Z. 27.

Die Anwendung eines Verfahrens ist ein Verfahren, siehe Ansprüche 10 und 11.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 99/01159

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC6 : C23C 28/02, H05K 3/02, H05K 3/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC6 : C23C, H05K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPIL, JAPIO		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4990363 A (HARALD SUHR ET AL), 5 February 1991 (05.02.91), Column 1, line 1 – column 5, line 55, claims 3, 6, abstract ---	1-11
A	US 4717587 A (HARALD SUHR ET AL), 5 January 1988 (05.01.88), Column 1, line 42 – column 3, line 36, claims 1-4, abstract ---	1-11
A	DE 3512196 A1 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH ET AL), 16 october 1986 (16.10.86), page 7, line 1 – line 36, claims 1, 4, 8, 11 ---	1-11
A	US 3294059 A (C.R. BARNES ET AL), 27 December 1966 (27.12.66), Column 1, line 1 – line 38, claim 1 -----	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 October 1999 (07.10.99)		Date of mailing of the international search report 02 November 1999 (02.11.99)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

30/08/99

International application No.  
PCT/DE 99/01159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4990363 A	05/02/91	DE 3744062 A EP 0321734 A JP 1259170 A	13/07/89 28/06/89 16/10/89
US 4717587 A	05/01/88	AT 74086 A AT 397328 B CA 1282367 A CN 1005240 B DE 3510982 A DE 3680691 A EP 0195223 A,B JP 61221367 A	15/07/93 25/03/94 02/04/91 20/09/89 25/09/86 12/09/91 24/09/86 01/10/86
DE 3512196 A1	16/10/86	NONE	
US 3294059 A	27/12/66	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01159

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C23C 28/02, H05K 3/02, H05K 3/10  
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C23C, H05K

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPIL, JAPIO

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4990363 A (HARALD SUHR ET AL), 5 Februar 1991 (05.02.91), Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 55, Ansprüche 3,6, Zusammenfassung --	1-11
A	US 4717587 A (HARALD SUHR ET AL), 5 Januar 1988 (05.01.88), Spalte 1, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 36, Ansprüche 1-4, Zusammenfassung --	1-11
A	DE 3512196 A1 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH ET AL), 16 Oktober 1986 (16.10.86), Seite 7, Zeile 1 - Zeile 36, Ansprüche 1,4,8,11 --	1-11

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie.	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>7 Oktober 1999</b>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>02.11.99</b>	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde - Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel(+31-70)340-2040, Tx 31 651 epo nl. Fax(+31-70)340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  <b>INGRID GRUNDFELT/ELY</b>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01159

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 3294059 A (C.R. BARNES ET AL), 27 Dezember 1966 (27.12.66), Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 38, Anspruch 1</p> <p style="text-align: center;">-- -----</p>	1-11



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
30/08/99

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 99/01159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4990363 A	05/02/91	DE 3744062 A EP 0321734 A JP 1259170 A	13/07/89 28/06/89 16/10/89
US 4717587 A	05/01/88	AT 74086 A AT 397328 B CA 1282367 A CN 1005240 B DE 3510982 A DE 3680691 A EP 0195223 A,B JP 61221367 A	15/07/93 25/03/94 02/04/91 20/09/89 25/09/86 12/09/91 24/09/86 01/10/86
DE 3512196 A1	16/10/86	KEINE	
US 3294059 A	27/12/66	KEINE	



P. Ae. Effert, Bressel und Kollegen · Radickestraße 48 · D-12489 Berlin ·

Dipl.-Ing. Udo Effert  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Burkhard Bressel  
Dipl.-Ing. Volker Zucker

Radickestraße 48  
D-12489 Berlin  
Tel.: (0)30-670 00 60  
Fax: (0)30-670 00 670

13. April 1999  
PCT01.375.2DE  
BR

Atotech Deutschland GmbH  
Erasmusstraße 20  
10553 Berlin, DE

---

**Verfahren zum Herstellen von metallisierten Substratmaterialien**

---

10-1-1982



## Verfahren zum Herstellen von metallisierten Substratmaterialien

### Beschreibung:

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von metallisierten und zur Herstellung von im Gigahertzbereich (GHz) einsetzbaren elektrischen Schaltungsträgern geeigneten Substratmaterialien.

- 10 Zur Herstellung hochverdichteter elektrischer Schaltungen werden Schaltungsträger mit mehreren Leiterzugebenen verwendet. Diese Schaltungen dienen dazu, neben sogenannten passiven Bauelementen, beispielsweise Widerständen und Kondensatoren, auch aktive Bauelemente, d.h. integrierte Halbleiterschaltungen, zum Aufbau einer elektrischen Schaltung miteinander zu verbinden. In neuerer Zeit werden die aktiven Bauelemente auch ohne Gehäuse direkt auf die Schaltungsträger montiert, beispielsweise indem die Halbleiterschaltungen mit Bonddrähten direkt oder über sogenannte TAB-(tape
- 15 automated bonding)-Verbinder auf die Anschlußplätze kontaktiert werden. Dadurch können höhere Leiterzugdichten erreicht werden als mit gehäusten Halbleiterschaltungen, da die Gehäuse einen erheblichen Platz auf den Schaltungsträgern beanspruchen, der für die Schaltung nicht genutzt werden kann.
- 20

- Seit einiger Zeit werden derartige Schaltungsträger für neue Typen von Halbleiterbauelementen eingesetzt, beispielsweise von Multi-Chip-Modulen (MCM). Diese Bauelemente zeichnen sich durch eine höhere Funktionsdichte aus als
- 25 herkömmliche aktive Bauelemente.

- An die Techniken zur Herstellung der Schaltungsträger für diese Bauelemente werden immer höhere Anforderungen gestellt. Zum einen werden immer schmalere elektrische Leiterzüge in immer geringeren Abständen zueinander
- 30 gebildet. Zum anderen werden auch Bauelemente für Anwendungen mit zunehmender thermischer Belastung wegen ansteigender Komplexität der Verdrah-



tungsdichte gebraucht. Eine weitere Anforderung besteht darin, Bauelemente mit besonders hohen Schaltfrequenzen herzustellen. Die beispielsweise in Bürocomputern üblichen Taktfrequenzen liegen im Bereich von einigen hundert Megahertz (MHz). Es werden mittlerweile Taktfrequenzen in den Halbleiter-

5 schaltkreisen von über 1 GHz angestrebt, wobei die elektrischen Signale ohne nennenswerte Verluste und Verzerrung der Signalform übertragen werden sollen. Bei der Bewältigung der hierbei entstehenden Probleme spielen die Materialien für die Herstellung der Schaltungsträger eine wesentliche Rolle, da deren dielektrische Konstante  $\epsilon$  und der dielektrische Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) den

10 ausnutzbaren Frequenzbereich überwiegend bestimmt.

Zur Herstellung der Schaltungsträger, beispielsweise von Multi-Chip-Modulen, werden unter anderem bekannte Herstellungsmethoden aus der Leiterplatten-

15 Epoxidharzmaterial, das mit Glasfasermatten verstärkt ist, eingesetzt werden. An den Außenseiten dieser Lamine sind normalerweise Kupferschichten vorgesehen, aus denen die Leiterzüge durch Ätzen und gegebenenfalls durch elektrolytische Metallabscheidungsverfahren gebildet werden. Derartige Materialien sind ohne weiteres auch zur Herstellung mehrlagiger Schaltungsträger geeignet, indem mehrere mit einem Schaltungsmuster versehene Lamine miteinander verbunden werden.

20

Zur Herstellung besonders hochverdichteter Schaltungsmuster werden vorzugsweise ohne äußere Kupferschichten versehene dielektrische Substrate eingesetzt. Die für die Erzeugung der Leiterzüge benötigten Kupferschichten werden mit Metallisierungsverfahren auf die Lamine aufgebracht. Eine der möglichen Herstellmethoden besteht darin, Metallschichten durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen in einer Glimmentladung zu bilden. Mit dieser Methode können auf den Substratoberflächen festhaftende Metallschichten gebildet werden.

25

30

Beispielsweise ist in DE P 35 10 982 A1 ein Verfahren zum Herstellen von elektrisch leitenden Strukturen, z.B. Leiterbahnen, auf Nichtleitern beschrieben, bei dem ein metallischer Film durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in





einer Glimmentladungszone abgeschieden wird. Als Nichtleiter werden Keramik, beispielsweise Aluminiumoxid- und Siliziumdioxidkeramiken, Glas, Kunststoffe, beispielsweise Polyimidfolie, und Verbundmaterialien genannt. Als zersetzbare Verbindungen werden organische Kupfer-, organische Zinn- und organische Palladiumverbindungen genannt. Die Verwendung von Nickeltetracarbonyl und Molybdänhexacarbonyl wird wegen der hohen Giftigkeit dieser Verbindungen als nicht einsetzbar bezeichnet.

Ferner ist in DE P 38 06 587 A1 ein Verfahren zur Herstellung fest haftender metallischer Strukturen auf Polyimidoberflächen beschrieben. Dazu werden metallorganische Verbindungen in einer Glimmentladung unter Bildung eines metallischen Filmes gebildet. Es können Metalle der I. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Ausdrücklich werden Verbindungen von Palladium, Platin, Gold, Kupfer, Ruthenium und Iridium vorgeschlagen. Die Metallschichten, beispielsweise aus Palladium, werden anschließend mit weiteren Metallschichten überzogen, beispielsweise mit Kupfer oder Nickel, wobei diese weiteren Schichten in einem stromlosen Metallisierungsbad gebildet werden. Zur Verbesserung der Haftung der Metallschichten auf dem Dielektrikum wird dieses vor der Bildung der ersten Metallschichten mit geeigneten Plasma-  
prozessen gereinigt und angeätzt.

In DE P 44 38 791 A1 ist ein weiteres Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimidoberflächen beschrieben. Als in der Glimmentladungszone abscheidbare Metalle werden Palladium, Platin, Kupfer, Gold und Silber genannt. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Verfahren werden weitere Metallschichten in einem sauer oder neutral eingestellten stromlosen Metallisierungsbad gebildet. Dadurch kann auf dem Polyimidmaterial auch während und nach einer thermischen Beanspruchung des Polymer/Metall-Verbundes noch eine ausreichend hohe Haftfestigkeit aufrechterhalten werden.

In WO 9612051 A1 ist ebenfalls ein Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimidoberflächen beschrieben, bei dem die erste Metallschicht durch Zersetzung von flüchtigen Metallverbindungen mit einem Glimmentladungsverfahren erzeugt wird. Als abscheidbare Metalle werden insbesondere



Palladium, Kupfer, Gold und Platin genannt sowie andere Metalle, die eine für die nachfolgende stromlose Metallabscheidung katalytische Metallschicht ausbilden können. Die Metallschichten werden hierbei in Gegenwart einer Gas-  
mischung gebildet, die inerte Gase und Sauerstoff enthält. Dadurch wird das  
5 Problem gelöst, daß die gebildeten Metallschichten nach einer üblicherweise  
vorgenommenen Temperungsbehandlung zur Verfestigung der Schichten auf  
dem Substrat mit wäßrig-alkalischen Lösungen, beispielsweise einer Lösung  
zum Entwickeln von auf den Metallschichten aufgetragenen Photoresistschich-  
ten, in Kontakt gebracht wird. Bei den bis dahin bekannten Verfahren sank die  
10 Haftfestigkeit der Metallschichten bei einer derartigen Behandlung schlagartig  
auf sehr kleine Werte ab. Dabei lösten sich die Metallschichten von den Poly-  
imidoberflächen in Einzelfällen vollständig ab.

Auch in dem wissenschaftlichen Artikel "Thin Palladium Films Prepared by  
15 Metal-Organic Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition" in Thin Solid  
Films, Band 157 (1988), Seiten 81 bis 86, von E. Feurer und H. Suhr ist ein  
Verfahren zur Beschichtung von Polyimidoberflächen beschrieben. Zur Her-  
stellung möglichst reiner Palladiumschichten wurden die Abscheidungs- und  
Nachbehandlungsbedingungen variiert. Eine Beschichtung in einem reinen Ar-  
20 gonplasma führte zu mit Kohlenstoff verunreinigten Schichten. Durch nachfol-  
gende Sauerstoffbehandlung im Plasma konnte eine bereits recht reine Palla-  
diumschicht erhalten werden. Durch eine weitere Nachbehandlung in einem  
Wasserstoffplasma wurde der Metallgehalt der Schicht nicht wesentlich erhöht.  
Auf einem anderen Herstellungsweg durch Abscheidung aus einem Sauerstoff-  
25 plasma konnte zwar eine von Kohlenstoff freie Schicht erhalten werden. Jedoch  
bestand die Schicht nun nicht aus Palladium sondern aus Palladiumoxid. Die  
Oxidschicht wurde durch nachfolgende Behandlung in einem Wasserstoffplas-  
ma zu reinem Palladium umgewandelt.

30 Es hat sich gezeigt, daß Polyimid gegenüber herkömmlichen Epoxidharzmate-  
rialien, die üblicherweise für die Herstellung von Leiterplatten eingesetzt wer-  
den, zwar eine ausgezeichnete Wärmestabilität aufweist. Jedoch sind die di-  
elektrischen Eigenschaften dieses Polymers ( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ ) für manche Anwendun-  
gen nicht gut genug, so daß Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich mit



aus diesem Material hergestellten Schaltungsträgern nicht in jedem Fall realisiert werden können. Außerdem nimmt das Polymer durch die galvanotechnische Behandlung, bei der wäßrige Lösungen zum Beschichten verwendet werden, Wasser auf. Auch dadurch werden die dielektrischen Eigenschaften beeinträchtigt. Die Wasseraufnahme ist bei Verwendung von alkalischen Lösungen besonders stark ausgeprägt. Außerdem kann sich unter Umständen auch kein ausreichend hafter Verbund zwischen den Metallschichten und dem Grundmaterial ausbilden.

Aus diesem Grunde wurden auch Versuche unternommen, besser geeignete Materialien für die Herstellung von Hochleistungsschaltungsträgern hafter mit Metall zu beschichten. In DE P 37 44 062 A1 ist ein Verfahren zur Beschichtung von Fluoropolymeren offenbart. Auch in diesem Fall wird das Grundmaterial zuerst in einer Glimmentladungszone gereinigt und angeätzt und anschließend eine erste Metallschicht durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen, beispielsweise von Palladium-, Platin-, Gold- und Kupferverbindungen, in einer Glimmentladungszone abgeschieden. Auf diese Metallschicht können wiederum weitere Metallschichten aus einem stromlosen Kupfer- oder Nickelbad niedergeschlagen werden.

Die bekannten Verfahren zur Bildung festhaftender und ausreichend dicker Metallschichten auf Polymerträgermaterialien gehen davon aus, eine erste Metallschicht in der Glimmentladungszone zu bilden und darauf eine zweite Metallschicht galvanotechnisch zu erzeugen, wobei in der Regel ein stromloses Beschichtungsverfahren bevorzugt wird, um keinen Beschränkungen bezüglich der für die elektrolytische Metallabscheidung erforderlichen hohen elektrischen Leitfähigkeit der mit einem Glimmentladungsverfahren erzeugten ersten Metallschicht unterworfen zu sein. Für die elektrolytische Metallabscheidung müßten nämlich relativ dicke erste Metallschichten in der Glimmentladung gebildet werden, beispielsweise 0,5 µm bis 1 µm dicke Schichten. Hierzu müßte eine lange Beschichtungszeit vorgesehen werden, so daß das Verfahren wegen der hohen Investitionskosten für die Beschichtungsanlage zu teuer werden würde. Aus diesem Grunde muß die erste Metallschicht für die nachfolgende stromlose Beschichtung katalytische Eigenschaften aufweisen. Hierauf wird auch bereits



in WO 9612051 A1 hingewiesen. Für eine katalytisch wirksame Beschichtung werden üblicherweise Edelmetalle, wie Palladium, Platin, Gold und Kupfer, eingesetzt.

5 Es hat sich ferner herausgestellt, daß mit den bekannten Verfahren, bei denen das polymere Grundmaterial zum Erreichen einer ausreichenden Haftfestigkeit immer zuerst in einem Reinigungs- und Ätzverfahren vorbehandelt werden muß, um eine ausreichende Reinigung der Oberfläche und Haftfestigkeit des  
10 aufgetragenen Metallfilmes zu erreichen, für Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich nicht geeignet ist. Die erhaltenen elektrischen Charakteristika der mit diesen Verfahren herstellbaren Schaltungsträger genügen in meisten Fällen nicht den Anforderungen.

Beispielsweise wird in der DE 37 44 062 A1 angegeben, daß die Vorbehandlung zur Reinigung und zum Anätzen der Oberflächen mit einem Plasma-Ätzprozeß durchgeführt wird. Vorzugsweise werden dem inerten Trägergas hierzu  
15 reaktive Gase, beispielsweise Sauerstoff oder Tetrafluormethan-Sauerstoff, zugesetzt. Nach einem Beispiel kann eine Mischung von Tetrafluormethan/Sauerstoff im Verhältnis von 1/3,5 verwendet werden. Es hat sich aber  
20 herausgestellt, daß die mit diesem Ätzprozeß erhaltenen Oberflächen sehr rauh sind. Die Mittenrauhwerte  $R_a$  liegen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Damit sind Metallisierungen auf derartigen Oberflächen nicht für die Herstellung von Schaltungsträgern für einen Einsatz im GHz-Bereich geeignet.

25 Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht von daher darin, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere haftfest mit Metall beschichtete Trägermaterialien für die Herstellung von Schaltungsträgern bereitzustellen, die für Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich geeignet sind.

30 Das Problem wird gelöst durch das Verfahren gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben. Bevorzugte Anwendungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 10 und 11 angegeben.





Zur Lösung des Problems werden Fluoropolymere als Trägermaterialien eingesetzt. Beispielsweise ist Polytetrafluorethylen (PTFE) für derartige Anwendungen besonders gut geeignet, da es eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante aufweist ( $\epsilon = 2,1$  bei  $10^8$  Hz,  $22^\circ\text{C}$ ).

Um die vorteilhaften Eigenschaften dieses Materials auszunutzen, hat es sich als unabdingbar herausgestellt, glatte Oberflächen des Materials haftfest zu beschichten. Zu starkes Aufrauen beeinträchtigt dagegen die Signalübertragung und ist zudem für die Feinstleiteranwendungen ungeeignet.

Üblicherweise sind glatte Oberflächen zwar weniger gut geeignet, um darauf haftfest Metalle abzuscheiden. Beispielsweise können haftfeste Metallschichten durch eine zuerst niedergeschlagene Palladiumschicht mit dem Glimmentladungsverfahren auf derart glatten dielektrischen Oberflächen und ein nachfolgendes Überziehen dieser Schicht mit einer Kupferschicht mit einem stromlosen Metallisierungsverfahren nicht gebildet werden. Dies gelingt bei Anwendung bekannter Verfahren nur, wenn stark aufgeraut wurde. Im allgemeinen bilden Fluoropolymere mit anderen Stoffen nämlich nur äußerst schwache Wechselwirkungen aus, so daß eine Haftfestigkeit aufgebrachteter Metallschichten bisher nur durch eine ausreichende Aufrauhung des Fluoropolymeren gelang. Der Haftungsmechanismus wird in diesem Fall üblicherweise im Sinne einer "Verkrallung" der Metallschicht im Grundmaterial verstanden.

Überraschenderweise wurde aber festgestellt, daß die gewünschten glatten Oberflächen dann haftfest beschichtet werden können, wenn anstelle der Edelmetallschichten erfindungsgemäß eine erste Nickel enthaltende Metallschicht auf den Fluoropolymeroberflächen durch Zersetzen flüchtiger Nickelverbindungen mit dem Glimmentladungsverfahren gebildet und nachfolgend eine zweite Metallschicht auf der Nickelschicht aus einem Metallisierungsbad abgeschieden wurde. Der Polymer/Metall-Verbund wies in diesem Falle eine hervorragende Haftfestigkeit auf, wobei die Eigenschaften der erzeugten Metallschichten auch für Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich sehr gut waren. Selbstverständlich können haftfeste Metallschichten mit dem erfindungsgemäßen Verfah-



ren auch auf Fluoropolymeren erzeugt werden, die durch vorangehende Reinigungs- und Ätzverfahren stärker aufgeraut wurden. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren ist diese Aufrauung jedoch nicht zwingendes Erfordernis für eine ausreichende Haftfestigkeit der Metallschichten auf dem Polymeren  
 5 und zudem nachteilig für die stromleitenden Eigenschaften metallisierter Fluoropolymere bei Höchsthäufigkeitsanwendungen.

Neben Polytetrafluorethylen können auch andere Fluoropolymere eingesetzt werden, die eine niedrige Dielektrizitätskonstante aufweisen, beispielsweise  
 10 Polychlortrifluorethylen ( $\epsilon = 2,36$  bei  $10^8$  Hz,  $25^\circ\text{C}$ ) oder fluoriertes Polyethylenpropylen ( $\epsilon = 2,0$  bei  $10^2$  bis  $10^6$  Hz,  $25^\circ\text{C}$ ).

Um möglichst reine Metallschichten bei der Durchführung des Glimmentladungsverfahrens zu bilden, werden die Schichten nach deren Bildung vorzugsweise ebenfalls unter Einwirkung einer Glimmentladung nachbehandelt: Zuerst wird die Metallschicht in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre nachoxidiert. Dabei werden während des Abscheidungsprozesses durch unvollständige Zersetzung von Kohlenstoff enthaltenden flüchtigen Nickelverbindungen in die Schicht gelangende Kohlenstoffverbindungen zu Kohlenoxidverbindungen, beispielsweise Kohlendioxid, umgewandelt und damit diese Verbindungen aus der Schicht ausgetrieben. Um dabei entstehende Nickeloxide wieder in Nickel umzuwandeln, werden die Metallschichten anschließend in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre reduziert.

25 Die zweite Metallschicht wird vorzugsweise auf stromlosem Wege abgeschieden. In einer anderen Ausführungsform kann die zweite Metallschicht zwar auch durch elektrolytische Metallabscheidung gebildet werden. Hierzu müssen jedoch dickere erste Metallschichten im Glimmentladungsverfahren erzeugt werden, da eine elektrolytische Beschichtung nur auf einer ausreichend elektrisch leitfähigen Metallschicht möglich ist.  
 30

Als zweite Metallschicht wird vorzugsweise wiederum eine Nickelschicht oder eine Legierungsschicht von Nickel mit Bor oder Phosphor abgeschieden. Selbstverständlich können auch andere Metalle abgeschieden werden, bei-



spielsweise anstelle von Nickel auch Kupfer, Kobalt, Gold, Palladium, Platin, Zinn, Blei sowie Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Elementen.

- 5 Vor der Metallabscheidung werden die Substrate vorzugsweise vorbehandelt. Beispielsweise können sie in einem Glimmentladungsverfahren gereinigt und angeätzt werden. Hierzu wird das Fluoropolymer-Laminat in den Plasmareaktor, beispielsweise einen Parallelplattenreaktor gebracht und zwischen den Elektroden plaziert. Anschließend wird der Reaktorraum evakuiert und zur Reinigung und Anätzung ein Ätzgas eingeführt. Als Reinigungs- und Ätzgas kann  
10 beispielsweise ein Sauerstoff/Tetrafluormethan-Gemisch verwendet werden. Alternativ können auch reine Edelgasatmosphären oder Sauerstoff eingesetzt werden. Der Druck des Ätzgases im Reaktorraum wird auf mindestens etwa 10 Pa eingestellt. Die obere Grenze ergibt sich aus Praktikabilitätsgründen zu  
15 etwa 1500 Pa, vorzugsweise etwa 300 Pa. Zur Reinigung und Anätzung wird dann die Glimmentladung beispielsweise durch Hochfrequenzentladung (13,56 MHz) gezündet. Die Leistung des Hochfrequenzgenerators wird beispielsweise auf 0,5 Watt/cm<sup>2</sup> Substratoberfläche eingestellt. Die Temperatur des Substrats liegt im allgemeinen oberhalb von Raumtemperatur und beträgt  
20 beispielsweise etwa 100°C. Die Vorbehandlungszeit beträgt von etwa 0,1 bis etwa 30 Minuten, vorzugsweise von etwa 6 bis etwa 10 Minuten.

- Die Vorbehandlungsbedingungen werden so eingestellt, daß eine möglichst glatte Substratoberfläche erhalten wird. Der Mittenrauhwert  $R_a$  der Fluoropoly-  
25 meroberflächen soll nach Durchführung der Vorbehandlung mit dem Glimmentladungsverfahren, gemittelt über 1 µm<sup>2</sup>, höchstens 100 nm, vorzugsweise höchstens 20 nm, betragen. Der Mittenrauhwert  $R_a$  wird hierzu nach der Methode einer Deutschen Norm (DIN 4762/1E, ISO/DIS 4287/1) ermittelt.

- 30 Um derartig glatte Oberflächen zu erhalten, wird das Ätzgas während der Einwirkung auf die Oberflächen auf einen Druck von mindestens 20 Pa, vorzugsweise mindestens 50 Pa, eingestellt.

Es hat sich ferner überraschenderweise herausgestellt, daß mit einer Sauer-



stoff/Tetrafluormethan-Mischung sehr glatte Oberflächen erhalten werden können. Unter diesen Bedingungen steigt die Rauhtiefe  $R_a$  während des Ätzprozesses nicht an, sondern sinkt sogar. Dadurch ist gewährleistet, daß die für Hochfrequenzanwendungen geeigneten Oberflächeneigenschaften des Dielektrikums während des Ätzverfahrens nicht verloren gehen.

Nach Abschluß des Reinigungs- und Ätzverfahrens wird der Reaktor wieder evakuiert. Anschließend wird Metall auf den dielektrischen Oberflächen niedergeschlagen. Hierzu wird die flüchtige Nickelverbindung mit einem Trägergas in den Reaktorraum eingelassen.

Als flüchtige Nickelverbindungen werden vorzugsweise organische Nickelverbindungen eingesetzt, beispielsweise  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Nickel, Bis-( $\pi$ -methylcyclopentadienyl)-Nickel, Bis-( $\pi$ -dimethylcyclopentadienyl)-Nickel, Bis-( $\pi$ -pentamethylcyclopentadienyl)-Nickel,  $\pi$ -Methylcyclopentadienyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Nickel und Bis-( $\pi$ -cyclopentadienyl)-Nickel. Außerdem können auch Nickeltetracarbonyl und Bis-(triphenylphosphin)-dicarbonyl-Nickel eingesetzt werden. Die letztgenannten Verbindungen sind jedoch besonders giftig und daher weniger gut geeignet. Als Trägergase kommen beispielsweise Wasserstoff, Argon und Mischungen dieser Gase in Betracht.

Zur Nickelabscheidung wird ein Druck von etwa 10 Pa bis etwa 1500 Pa, vorzugsweise von etwa 50 bis etwa 300 Pa, im Reaktorraum eingestellt. Während der Metallabscheidung wird ständig ein Gasstrom der flüchtigen Verbindung in dem Trägergasstrom über die Substratoberfläche geführt. Hierzu wird der Trägergasstrom durch ein außerhalb des Reaktors angeordnetes Reservoir für die Nickelverbindung geleitet, so daß die Nickelverbindung verdampft und dadurch in den Gasstrom überführt wird. Zur Abscheidung wird die Glimmentladung zwischen den Reaktorelektroden gezündet. Es wird wiederum vorzugsweise eine Hochfrequenzentladung gebildet (z.B. 13,56 MHz). Die Leistung des Hochfrequenzgenerators wird beispielsweise auf Werte von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Watt/cm<sup>2</sup> Substratoberfläche eingestellt. Die Temperatur des Substrats wird im allgemeinen auf Werte oberhalb von Raumtemperatur eingestellt, beispielsweise auf Werte um 100°C. Die Abscheidungszeit richtet sich nach der ge-





wünschten Nickelschichtdicke. Üblicherweise wird eine Beschichtungszeit von etwa 0,2 bis etwa 15 Minuten und vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 8 Minuten eingestellt. Die Dicke der erhaltenen Nickelschicht beträgt etwa 5 bis etwa 500 nm.

5

Nach Bildung der Nickelschicht wird vorzugsweise ein Nachbehandlungszyklus angeschlossen, mit dem die gebildete Nickel enthaltende Schicht zuerst nach-oxidiert und dann reduziert wird. Hierzu wird nach Evakuierung der Reaktorkammer Sauerstoff eingeleitet. Zur Oxidation der Kohlenstoffspezies in der Schicht wird wiederum die Glimmentladung gezündet. Anschließend wird Wasserstoff in den Reaktorraum eingeleitet und die gebildeten Nickeloxide in der Glimmentladung zu metallischem Nickel reduziert.

10

Danach können auf die gebildete erste Metallschicht mit üblichen galvanotechnischen Verfahren weitere Metallschichten aufgebracht werden. Vorzugsweise wird Nickel aus einem stromlosen Bad abgeschieden. Geeignet sind beispielsweise Vernickelungsbäder mit hypophosphoriger Säure oder mit deren Salzen sowie Bäder mit Boranen als Reduktionsmittel.

15

Für die Schichtbildung werden die folgenden stromlosen Nickelbäder bevorzugt eingesetzt:

20

1. Stromloses Nickelbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel zur Erzeugung von Nickel/Phosphor-Schichten:

25

Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	25 bis 30 g/l
Natriumhypophosphit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	30 g/l
Citronensäure	2 g/l
Essigsäure	5 g/l
Aminoessigsäure	10 g/l
Blei (als Bleiacetat)	2 mg/l
pH-Wert	6,2
Temperatur	80 bis 84°C

30

Die erhaltene Nickel/Phosphor-Schicht enthält etwa 4 Gew.-% Phosphor.



Anstelle von Nickelsalzen können auch Kobaltsalze zur Abscheidung von Kobalt/Phosphorschichten oder eine Mischung von Nickel- mit Kobaltsalzen zur Abscheidung von Nickel/Kobalt/Phosphor-Schichten verwendet werden.

5

2. Stromlose Nickelbäder mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel zur Erzeugung von Nickel/Bor-Schichten:

10	2a.	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	25 g/l
		Dimethylaminoboran	4 g/l
		Natriumsuccinat	25 g/l
		Natriumsulfat	15 g/l
		pH-Wert	5,0
		Temperatur	60°C
15	2b.	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	40 g/l
		Dimethylaminoboran	1 bis 6 g/l
		Natriumcitrat	20 g/l
		Milchsäure (85 Gew.-%ig)	10 g/l
		pH-Wert	7,0
		Temperatur	40°C
20	2c.	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	50 g/l
		Dimethylaminoboran	2,5 g/l
		Natriumcitrat	25 g/l
		Milchsäure (85 Gew.-%ig)	25 g/l
		Thiodiglykolsäure	1,5 mg/l
		pH-Wert	6 bis 7
25		Temperatur	40°C
30			

Es können auch Bäder mit Nickelchlorid oder Nickelacetat anstelle von Nickelsulfat verwendet werden. Als Reduktionsmittel ist auch Diethylaminoboran anstelle von Dimethylaminoboran geeignet.



Anstelle von Nickel können auch Kobalt, Kupfer oder andere Metalle in üblicher Weise abgeschieden werden. In einer weiteren Verfahrensvariante kann anstelle einer stromlos erzeugten Schicht auch eine elektrolytisch abgeschiedene Schicht gebildet werden. Auch hierzu werden übliche Abscheideverfahren, vorzugsweise für Nickel, eingesetzt. Auf die zweite Metallschicht können weitere Metallschichten aus stromlosen oder elektrolytischen Metallisierungsbädern niedergeschlagen werden.

Das beschriebene Verfahren eignet sich zum Bilden von Leiterstrukturen auf den Substratoberflächen. Hierzu können unterschiedliche strukturbildende Verfahrenstechniken angewendet werden. Die Leiterstrukturen können beispielsweise durch einen Ätzprozeß gebildet werden, indem auf die erhaltene Metallschicht ein geeigneter Ätzresist aufgebracht wird, beispielsweise eine Photoresistfolie, ein Photoresistlack oder ein Siebdrucklack. Nach der für Photoresiste erforderlichen Strukturierung durch Belichten und Entwickeln werden die freigelegten, nicht den späteren Leiterstrukturen zuzuordnenden Metallschichtbereiche durch Abätzen entfernt. Anschließend kann der Resist von dem gebildeten Schaltungsträger wieder abgelöst werden. Eine andere Verfahrensvariante besteht darin, die zu bildenden Leiterstrukturen vor der Metallschichtbildung durch Aufbringen und Strukturieren von Resistschichten zu erzeugen. Die Metallstrukturen entstehen in diesem Fall automatisch bei der Metallisierung. Nach Abschluß des Metallisierungsprozesses wird die Resistschicht entfernt, so daß allein die Leiterstrukturen an den nicht von Resist bedeckten Stellen zurückbleiben. Selbstverständlich können auch kombinierte Techniken eingesetzt werden, beispielsweise die sogenannte Semiadditivtechnik, bei der zuerst eine ganzflächige Metallschicht gebildet wird, auf die dann eine Resistschicht aufgebracht wird. Nach dem Strukturieren der Resistschicht durch Belichten und Entwickeln werden weitere Metallschichten an den freigelegten Stellen abgeschieden. Nach dem Entfernen des Resists werden die nicht den Leiterstrukturen entsprechenden Metallschichtbereiche der zuerst aufgetragenen Metallschicht durch Abätzen entfernt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch zur Bildung von Plasmaätzmasken geeignet. Diese werden beispielsweise auf bereits hergestellte Schaltungsträger



aufgebracht, um mit deren Hilfe mit einem Glimmentladungsverfahren nachträglich Löcher in das Substrat ätzen zu können. Das Verfahren zur Herstellung dieser Masken entspricht dem zur Herstellung von Leiterstrukturen auf Schaltungsträgern. Die zu bildenden Löcher im Substratmaterial müssen in der erhaltenen Metallschicht ebenfalls als Löcher erscheinen, damit das Plasmaätzgas durch diese hindurchgreifen kann.

Zur Fertigstellung eines Schaltungsträgers können mehrere Schaltungsträgerebenen nach der vorgenannten Methode ein- oder beidseitig mit Leiterzugstrukturen versehen werden. Anschließend können mehrere dieser Schaltungsträgerebenen ganzflächig miteinander verschweißt werden (Laminationsprozeß). Auf den Außenflächen dieses Pakets können wiederum Leiterzugstrukturen erzeugt werden. Zur Verbindung mehrerer Leiterzugebenen in dem Stapel werden zuerst Löcher gebildet, die die einzelnen Metallstrukturen in den Einzellagen anschneiden. Hierzu werden beispielsweise auf den Außenseiten des Stapels geeignete Metallmasken nach dem vorgenannten Verfahren gebildet und durch die in diesen Masken enthaltenen Löcher hindurch Löcher in das Substrat geätzt, beispielsweise in einer Glimmentladung. Nachträglich können die erzeugten Lochwände mit galvanotechnischen Methoden mit Metall beschichtet werden, um die einzelnen Ebenen elektrisch miteinander zu verbinden.

Auf die Außenseiten der derart gebildeten Schaltungsträger können nunmehr aktive und passive Bauelemente mechanisch und elektrisch montiert werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1:

30	Substratmaterial:	Teflon® FEP (Firma DuPont de Nemours, Inc. USA), (Größe 40 cm x 40 cm x 50 µm)
	Reaktor:	Parallelplattenreaktor
	Frequenz:	13,56 MHz





## 1. Vorbehandlung:

Gas: Sauerstoff (100 sccm<sup>1)</sup>)/Tetrafluormethan  
(40 sccm)

Elektrodentemperatur: 25°C

5 Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,63 Watt/cm<sup>2</sup>

Behandlungsdauer: 8 min

<sup>1)</sup> sccm: Standard-cm<sup>3</sup> (Gasfluß, gemessen bei 25°C)

## 10 2. Abscheidung:

Trärgas: Argon (15 sccm)/Wasserstoff (300 sccm)

Metallorganische Verbindung:  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Nickel

Temperatur des Vorratsbehälters: 65°C

Elektrodentemperatur: 80°C

15 Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,26 Watt/cm<sup>2</sup>

Beschichtungsdauer: 10 min

## 3. Oxidation:

20 Gas: Sauerstoff (100 sccm)

Elektrodentemperatur: 80°C

Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,63 Watt/cm<sup>2</sup>

Behandlungsdauer: 4 min

25

## 4. Reduktion:

Gas: Wasserstoff (100 sccm)

Elektrodentemperatur: 80°C

Druck im Reaktor: 160 Pa

30 Leistungsdichte: 1,26 Watt/cm<sup>2</sup>

Behandlungsdauer: 6 min

Die Teflon®-Folie wurde auf die untere Elektrode eines Parallelplattenreaktors gelegt. Der Reaktor wurde auf den angegebenen Druck evakuiert und das Plas-



ma gezündet. Nach der Vorbehandlung wurde die Nickelverbindung in einem Verdampfer mit dem Trägergas bei Reaktorkammerdruck durchströmt, unmittelbar vor Eintritt in die Reaktorkammer mit dem Wasserstoffstrom vereinigt und in die Glimmentladungszone eingebracht. Innerhalb von 10 Minuten bildete sich auf der glatten Teflon®-Oberfläche ein porenfreier nickelhaltiger Film mit einer Dicke von 10 bis 50 nm. Anschließend wurde der Film noch unter vorstehend angegebenen Bedingungen oxidiert und danach reduziert.

Der erhaltene Film wurde in einem stromlosen Nickelbad mit der folgenden Zusammensetzung:

	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )	20 g/l
	Dimethylaminoboran	2 bis 3 g/l
	Natriumsulfat	2 g/l
15	Milchsäure (90 Gew.-%ig)	20 g/l
	pH-Wert	5,3 bis 5,6

bei einer Badtemperatur von 55°C verstärkt und anschließend elektrolytisch verkupfert. Danach wurden Leiterzüge aus der erhaltenen Metallschicht mit aus der Leiterplattentechnik bekannten Strukturierungsverfahren gebildet.

#### Beispiel 2:

25	Substratmaterial:	Teflon® FEP (Firma DuPont de Nemours, Inc., USA), (Größe 40 cm x 40 cm x 50 µm)
	Reaktor:	Parallelplattenreaktor
	Frequenz:	13,56 MHz
30	1. Vorbehandlung:	
	Gas:	Sauerstoff (100 sccm)/Tetrafluormethan (40 sccm)
	Elektrodentemperatur:	25°C
	Druck im Reaktor:	160 Pa
	Leistungsdichte:	0,63 Watt/cm²



Behandlungsdauer: 8 min

2. Abscheidung:

- Trärgas: Wasserstoff (100 sccm)/Argon (50 sccm)
- 5 Metallorganische Verbindung: Nickeltetracarbonyl (50 sccm)
- Temperatur des Vorratsbehälters: 25°C
- Elektrodentemperatur: 25°C
- Druck im Reaktor: 160 Pa
- Leistungsdichte: 0,13 Watt/cm<sup>2</sup>
- 10 Beschichtungsdauer: 10 min

Eine Teflon®-Folie wurde auf die untere Elektrode des Reaktors gelegt. Der Reaktor wurde auf den angegebenen Druck evakuiert und dann das Plasma zur Vorbehandlung gezündet. Anschließend wurde das Vorbehandlungsgas aus der

15 Reaktorkammer wieder entfernt, danach die Trärgasatmosphäre zur nachfolgenden Metallabscheidung bis zum gewünschten Druck eingelassen und erneut das Plasma gezündet. Die Nickelverbindung wurde in einen Vorlagekolben unter Normaldruck mit Trärgas durchströmt und über eine Drossel in die

20 Glimmentladungszone eingebracht. Innerhalb von 10 min wurde auf der glatten Probenoberfläche ein porenfreier Nickel enthaltender Film mit einer Dicke von 30 bis 100 nm haftfest abgeschieden.

Danach wurde die Teflon®-Folie aus dem Reaktor entfernt und ein Photoresist auf die Metallschicht aufgebracht. Die Resistschicht wurde nach üblichen Ver-

25 fahren durch Belichten und Entwickeln mit einem Muster strukturiert. Danach wurden die vom Resist freigelegten Bereiche geätzt, so daß die Metallschicht in diesen Bereichen entfernt wurde. Anschließend wurde die Resistschicht wieder entfernt.

30 Beispiel 3:

Substratmaterial: Teflon® FEP (Firma DuPont de Nemours, Inc., USA), (Größe 40 cm x 40 cm x 50 µm)

Reaktor: Parallelplattenreaktor



Frequenz: 13,56 MHz

1. Vorbehandlung:

5 Gas: Sauerstoff (100 sccm)/Tetrafluormethan  
(40 sccm)

Elektrodentemperatur: 100°C

Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,63 Watt/cm<sup>2</sup>

10 Behandlungsdauer: 8 min

2. Abscheidung:

Trärgas: Wasserstoff (100 sccm)/Argon (15 sccm)

Metallorganische Verbindung: Bis-( $\eta$ -cyclopentadienyl)-Nickel (25 mg/min)

Temperatur des Vorratsbehälters: 90°C

15 Elektrodentemperatur: 100°C

Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,26 Watt/cm<sup>2</sup>

Beschichtungsdauer: 4 min

20 3. Oxidation:

Gas: Sauerstoff (100 sccm)

Elektrodentemperatur: 100°C

Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,63 Watt/cm<sup>2</sup>

25 Behandlungsdauer: 4 min

4. Reduktion:

Gas: Wasserstoff (100 sccm)

Elektrodentemperatur: 100°C

30 Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 1,26 Watt/cm<sup>2</sup>

Behandlungsdauer: 6 min

Eine Teflon®-Folie wurde auf die untere Elektrode des Reaktors gelegt. Der





Reaktor wurde auf den angegebenen Druck evakuiert und zur Vorbehandlung das Plasma gezündet. Zu anschließender Metallabscheidung wurde die Nickelverbindung im Verdampfer mit dem Argon als Trägergas bei Reaktorkammerdruck überströmt, unmittelbar vor Eintritt in die Reaktorkammer mit dem Wasserstoffstrom vereinigt und in die Glimmentladungszone eingebracht. Auf der Probenoberfläche wurde ein Nickel enthaltender Film von 10 bis 50 nm Dicke abgeschieden, der anschließend unter den vorgenannten Bedingungen oxidiert und reduziert wurde.

Danach wurde die erhaltene Nickelschicht in einem handelsüblichen stromlosen Nickelbad verstärkt und anschließend elektrolytisch verkupfert. Zur Bildung von Leiterzugstrukturen wurden wieder bekannte Verfahren zur Strukturierung angewendet.

Beispiel 4:

Es wurden folgende Grundmaterialien beschichtet:

- 4A) Novoflon, FEP-Folie ( Firma Nowofol Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG, Siegsdorf, DE), 50 µm Dicke, transparent
- 4B) Teflon® FEP, 50 µm Dicke
- 4C) PTFE-Folie (Firma Norton Pampus GmbH, Willich, DE), 50 µm Dicke
- 4D) PTFE-Folie (Firma Norton Pampus GmbH, Willich, DE), einseitig geätzt, 50 µm Dicke

Die Folien waren jeweils 40 cm x 40 cm groß. Sie wurden ohne weitere Vorbehandlung folgendem vierstufigen Plasma-Prozeß unterworfen (Tabelle 1).

Bei dem jeweils eingesetzten Polymersubstrat handelte es sich entweder um unlaminierte oder laminierte Polymerfolien (Träger: kupferkaschierter FR4-Epoxykern von etwa 1 mm Dicke). Die Vorbehandlung des Polymers (Schritt 1) diente zur Anätzung der Polymeroberflächen. In einer 8 Minuten langen Ätzbehandlung in der Glimmentladung wurden die Oberflächen mehrere µm tief abgetragen. Hierbei verringerte sich die mittlere Rauhtiefe ( $R_a$ ) der Oberfläche.



Dies wurde durch AFM (atomic force microscopy)-Messungen nachgewiesen (Tabelle 2). Hierzu wurde die Probe mit einer sehr feinen Spitze abgerastert und die Höhenauslenkung in Abhängigkeit vom jeweiligen Ort der Spitze nach DIN 4768/1 gemessen ( $R_a$ : Mittenrauhwert in [Nanometer]).

5

Die Metallabscheidung führte zu einem Film mit hohem Nickelanteil auf den Polymeroberflächen (Stufe 2). Dieser Film wurde in zwei anschließenden Prozeßschritten zunächst oxidiert (Stufe 3) und anschließend reduziert (Stufe 4). Hierbei entstanden katalytisch aktive Nickelspezies auf der Polymeroberfläche, die in einem stromlosen Nickelbad mit Boranverbindungen als Reduktionsmittel zur homogenen Abscheidung eines metallischen Nickel/Bor-Filmes führten (Badtemperatur: 50°C).

10

Die metallische Nickelschicht wies eine Dicke von etwa  $(200 \pm 100)$  nm auf. Das Substrat wurde anschließend 24 Stunden lang bei 100°C getempert. Danach wurde eine 15 bis 20  $\mu\text{m}$  dicke Kupferschicht elektrolytisch aufgebracht.

15

Unmittelbar nach der elektrolytischen Abscheidung wurde die Haftfestigkeit der Metallschicht gemessen. Die Haftung beim Schältest betrug bei den Versuchen 4A) und 4B) jeweils über 10 N/cm, ohne daß weitere Temperungsschritte erforderlich waren.

20



Tabelle 1: Vierstufen-Plasma-Prozeß:

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
Prozeßschritt	Substratvorbe- handlung	Metallabschei- dung	Oxidation der Schicht	Reduktion der Schicht
Gas	O <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Gasfluß [sccm/min] <sup>1)</sup>	100 (O <sub>2</sub> ) 40 (CF <sub>4</sub> )	100 (H <sub>2</sub> ) 15 (Ar durch Verdampfer)	100	100
Menge Ni-Ver- bindung [mg/Zyklus]	-	200 (~ 5 sccm/ min) <sup>1)</sup>	-	-
Leistung. [Watt]	1000	300	1000	2000
Druck [Pa]	160	160	160	160
Behandl.zeit [min]	8	4	4	6
Temperatur [°C]				
Verdampfer:	90	90	90	90
Zuleitung:	110	110	110	110
Kammer:	100	100	100	100

<sup>1)</sup> sccm: Standard-cm<sup>3</sup> (Gasfluß, gemessen bei 25°C)

Tabelle 2: Rauhtiefe der PTFE-Folie (Probe 4C) bei der CF<sub>4</sub>-Behandlung

Vorbehandlung [min]	R <sub>a</sub> <sup>1)</sup> [nm]
0	4,7
2	4,5
4	3,0
8	1,7

<sup>1)</sup> R<sub>a</sub> in [nm] über 1 µm<sup>2</sup> gemittelt, jeweils errechnet nach der Methode nach DIN 4762/1E//ISO/DIS 4287/1



## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von metallisierten Substratmaterialien, die zur Herstellung von im Gigahertzbereich einsetzbaren elektrischen Schaltungsträgern geeignet sind, bei dem Fluoropolymeroberflächen aufweisende Substrate mit Metallschichten haftfest überzogen werden, indem
- 5 a. eine erste Nickel enthaltende Metallschicht auf den Fluoropolymeroberflächen durch Zersetzen flüchtiger Nickelverbindungen mit einem Glimmentladungsverfahren abgeschieden wird und
- 10 b. eine zweite Metallschicht auf der ersten Metallschicht aus einem Metallisierungsbad abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Metallschicht in folgenden Verfahrenstufen nachbehandelt wird:
- 15 a1. Behandeln der Metallschicht in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre mit einem Glimmentladungsverfahren,
- a2. Behandeln der Metallschicht in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre mit einem Glimmentladungsverfahren.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Metallschicht auf stromlosem Wege abgeschieden wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Metallschicht eine Nickelschicht oder eine Legierungsschicht von Nickel mit Bor oder
- 25 Phosphor abgeschieden wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als flüchtige Nickelverbindungen organische Nickelverbindungen verwendet werden.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,





net, daß die Fluoropolymeroberflächen vor der Bildung der ersten Metallschicht mit einem Glimmentladungsverfahren in Gegenwart eines Ätzgases derart vorbehandelt werden, daß die Oberflächen sehr glatt sind.

- 5      7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Mittenrauhwert  $R_a$  der Fluoropolymeroberflächen nach Durchführung der Vorbehandlung mit dem Glimmentladungsverfahren höchstens 100 nm, vorzugsweise höchstens 20  $\mu\text{m}$ , gemittelt über 1  $\mu\text{m}^2$ , beträgt.
- 10     8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzgas während der Einwirkung auf die Oberflächen auf einen Druck von mindestens 20 Pa, vorzugsweise mindestens 50 Pa, eingestellt wird.
- 15     9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluoropolymeroberflächen in Gegenwart einer Sauerstoff/Tetrafluormethan-Gasmischung als Ätzgas vorbehandelt wird.
- 20     10. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche zum Bilden von Leiterstrukturen auf den Fluoropolymeroberflächen durch Strukturieren der erhaltenen Metallschichten mit geeigneten Ätzresisten und anschließendes Abätzen der nicht die Leiterstrukturen bildenden Metallschichtbereiche oder durch Strukturieren der Fluoropolymeroberflächen mit geeigneten Resisten und anschließendes Abscheiden von Metallschichten in den die Leiterstrukturen bildenden Bereichen der Fluoropolymeroberflächen.
- 25     11. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Bilden einer Maske zum Plasmaätzen auf den Fluoropolymeroberflächen durch Strukturieren der erhaltenen Metallschichten mit geeigneten Ätzresisten und anschließendes Abätzen der nicht die Maske bildenden Metallschichtbereiche
- 30     oder durch Strukturieren der Fluoropolymeroberflächen mit geeigneten Resisten und anschließendes Abscheiden von Metallschichten in den die Maske bildenden Bereichen der Fluoropolymeroberflächen.



## **Verfahren zum Herstellen von metallisierten Substratmaterialien**

### **Zusammenfassung:**

- 5 Zur Herstellung von Substratmaterialien, die für die Herstellung von elektrischen  
Schaltungsträgern benötigt werden, sind Verfahren bekannt, bei denen auf ein  
dielektrisches Substrat Metallschichten mit einem Glimmentladungsverfahren  
und danach weitere Metallschichten mit galvanotechnischen Verfahren aufge-  
10 bracht werden. Diese Verfahren eignen sich jedoch nicht zur Herstellung von  
Substratmaterialien, die für Hochfrequenzanwendungen im Gigahertzbereich  
geeignet sind. Die Erfindung geht von den vorgenannten Verfahren aus und löst  
das dargestellte Problem durch Einsatz von Fluoropolymeren und durch Be-  
schichtung dieser Materialien mit einem Glimmentladungsverfahren mit Nickel,  
15 da dadurch auch sehr glatte Oberflächen des Substrats haftfest überzogen  
werden können. Die metallisierten Materialien können mit weiteren Metall-  
schichten aus stromlosen oder elektrolytischen Abscheidebädern beschichtet  
werden.



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C23C 28/02, H05K 3/02, 3/10</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/54525</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. Oktober 1999 (28.10.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/01159 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. April 1999 (15.04.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 17 388.1 20. April 1998 (20.04.98) DE <i>20.04.98 Bormann</i> <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20, D-10553 Berlin (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MEYER, Heinrich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8B, D-14109 Berlin (DE). SCHULZ, Ralf [DE/DE]; Erdmannstrasse 45, D-16540 Hohen Neu- endorf (DE). HEINZ, Roland [DE/DE]; Schöne Aussicht 3, D-37154 Northeim (DE). KLUSMANN, Eckart [DE/DE]; Poststrasse 93, D-53840 Troisdorf (DE). <b>(74) Anwalt:</b> EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING METALLIZED SUBSTRATE MATERIALS ✓ <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON METALLISIERTEN SUBSTRATMATERIALIEN <b>(57) Abstract</b> <p>Known methods exist for producing the required substrate materials for electric circuit carriers, whereby metal coatings are applied to a dielectric substrate using a glow-discharge method and other metal coatings are applied using an electroplating method. These methods are, however, not suitable for the production of substrate materials that can be used for high frequency applications in the giga hertz range. The invention builds upon the previously cited methods and solves the problem linked thereto by using fluoropolymers and by coating these materials with nickel in a glow-discharge method, whereby very flat surfaces of the substrate can also be given an adhesive coating. The metallized materials can be covered with other metal coatings from electroless or electrolytic separation baths.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Zur Herstellung von Substratmaterialien, die für die Herstellung von elektrischen Schaltungsträgern benötigt werden, sind Verfahren bekannt, bei denen auf ein dielektrisches Substrat Metallschichten mit einem Glimmentladungsverfahren und danach weitere Metallschichten mit galvanotechnischen Verfahren aufgebracht werden. Diese Verfahren eignen sich jedoch nicht zur Herstellung von Substratmaterialien, die für Hochfrequenzanwendungen im Gigahertzbereich geeignet sind. Die Erfindung geht von den vorgenannten Verfahren aus und löst das dargestellte Problem durch Einsatz von Fluoropolymeren und durch Beschichtung dieser Materialien mit einem Glimmentladungsverfahren mit Nickel, da dadurch auch sehr glatte Oberflächen des Substrats haftfest überzogen werden können. Die metallisierten Materialien können mit weiteren Metallschichten aus stromlosen oder elektrolytischen Abscheidebädern beschichtet werden.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## **Verfahren zum Herstellen von metallisierten Substratmaterialien**

### **Beschreibung:**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von metallisierten und zur Herstellung von im Gigahertzbereich (GHz) einsetzbaren elektrischen Schaltungsträgern geeigneten Substratmaterialien.

- 10 Zur Herstellung hochverdichteter elektrischer Schaltungen werden Schaltungsträger mit mehreren Leiterzugebenen verwendet. Diese Schaltungen dienen dazu, neben sogenannten passiven Bauelementen, beispielsweise Widerständen und Kondensatoren, auch aktive Bauelemente, d.h. integrierte Halbleiterschaltungen, zum Aufbau einer elektrischen Schaltung miteinander zu verbinden. In neuerer Zeit werden die aktiven Bauelemente auch ohne Gehäuse direkt auf die Schaltungsträger montiert, beispielsweise indem die Halbleiterschaltungen mit Bonddrähten direkt oder über sogenannte TAB-(tape automated bonding)-Verbinder auf die Anschlußplätze kontaktiert werden. Dadurch können höhere Leiterzugdichten erreicht werden als mit gehäusten Halbleiterschaltungen, da die Gehäuse einen erheblichen Platz auf den Schaltungsträgern beanspruchen, der für die Schaltung nicht genutzt werden kann.
- 15
- 20

- Seit einiger Zeit werden derartige Schaltungsträger für neue Typen von Halbleiterbauelementen eingesetzt, beispielsweise von Multi-Chip-Modulen (MCM). Diese Bauelemente zeichnen sich durch eine höhere Funktionsdichte aus als
- 25 herkömmliche aktive Bauelemente.

- An die Techniken zur Herstellung der Schaltungsträger für diese Bauelemente werden immer höhere Anforderungen gestellt. Zum einen werden immer schmalere elektrische Leiterzüge in immer geringeren Abständen zueinander
- 30 gebildet. Zum anderen werden auch Bauelemente für Anwendungen mit zunehmender thermischer Belastung wegen ansteigender Komplexizität der Verdrah-

tungsdichte gebraucht. Eine weitere Anforderung besteht darin, Bauelemente mit besonders hohen Schaltfrequenzen herzustellen. Die beispielsweise in Bürocomputern üblichen Taktfrequenzen liegen im Bereich von einigen hundert Megahertz (MHz). Es werden mittlerweile Taktfrequenzen in den Halbleiterschaltkreisen von über 1 GHz angestrebt, wobei die elektrischen Signale ohne  
5       nennenswerte Verluste und Verzerrung der Signalform übertragen werden sollen. Bei der Bewältigung der hierbei entstehenden Probleme spielen die Materialien für die Herstellung der Schaltungsträger eine wesentliche Rolle, da deren dielektrische Konstante  $\epsilon$  und der dielektrische Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) den  
10       ausnutzbaren Frequenzbereich überwiegend bestimmt.

Zur Herstellung der Schaltungsträger, beispielsweise von Multi-Chip-Modulen, werden unter anderem bekannte Herstellungsmethoden aus der Leiterplatten-technik eingesetzt. Beispielsweise können hierzu dielektrische Substrate aus  
15       Epoxidharzmaterial, das mit Glasfasermatten verstärkt ist, eingesetzt werden. An den Außenseiten dieser Lamine sind normalerweise Kupferschichten vorgesehen, aus denen die Leiterzüge durch Ätzen und gegebenenfalls durch elektrolytische Metallabscheidungsverfahren gebildet werden. Derartige Materialien  
20       sind ohne weiteres auch zur Herstellung mehrlagiger Schaltungsträger geeignet, indem mehrere mit einem Schaltungsmuster versehene Lamine miteinander verbunden werden.

Zur Herstellung besonders hochverdichteter Schaltungsmuster werden vorzugsweise ohne äußere Kupferschichten versehene dielektrische Substrate eingesetzt. Die für die Erzeugung der Leiterzüge benötigten Kupferschichten werden mit Metallisierungsverfahren auf die Lamine aufgebracht. Eine der möglichen Herstellmethoden besteht darin, Metallschichten durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen in einer Glimmentladung zu bilden. Mit dieser Methode  
25       können auf den Substratoberflächen festhaftende Metallschichten gebildet werden.  
30       den.

Beispielsweise ist in DE P 35 10 982 A1 ein Verfahren zum Herstellen von elektrisch leitenden Strukturen, z.B. Leiterbahnen, auf Nichtleitern beschrieben, bei dem ein metallischer Film durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in



einer Glimmentladungszone abgeschieden wird. Als Nichtleiter werden Keramik, beispielsweise Aluminiumoxid- und Siliziumdioxidkeramiken, Glas, Kunststoffe, beispielsweise Polyimidfolie, und Verbundmaterialien genannt. Als zersetz-  
5 bare Verbindungen werden organische Kupfer-, organische Zinn- und organische Palladiumverbindungen genannt. Die Verwendung von Nickeltetracarbonyl und Molybdänhexacarbonyl wird wegen der hohen Giftigkeit dieser Verbindungen als nicht einsetzbar bezeichnet.

10 Ferner ist in DE P 38 06 587 A1 ein Verfahren zur Herstellung fest haftender metallischer Strukturen auf Polyimidoberflächen beschrieben. Dazu werden metallorganische Verbindungen in einer Glimmentladung unter Bildung eines metallischen Filmes gebildet. Es können Metalle der I. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Ausdrücklich werden Verbindungen  
15 von Palladium, Platin, Gold, Kupfer, Ruthenium und Iridium vorgeschlagen. Die Metallschichten, beispielsweise aus Palladium, werden anschließend mit weiteren Metallschichten überzogen, beispielsweise mit Kupfer oder Nickel, wobei diese weiteren Schichten in einem stromlosen Metallisierungsbad gebildet werden. Zur Verbesserung der Haftung der Metallschichten auf dem Dielektrikum wird dieses vor der Bildung der ersten Metallschichten mit geeigneten Plasma-  
20 prozessen gereinigt und angeätzt.

In DE P 44 38 791 A1 ist ein weiteres Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimidoberflächen beschrieben. Als in der Glimmentladungszone abscheidbare Metalle werden Palladium, Platin, Kupfer, Gold und Silber  
25 genannt. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Verfahren werden weitere Metallschichten in einem sauer oder neutral eingestellten stromlosen Metallisierungsbad gebildet. Dadurch kann auf dem Polyimidmaterial auch während und nach einer thermischen Beanspruchung des Polymer/Metall-Verbundes noch eine ausreichend hohe Haftfestigkeit aufrechterhalten werden.

30 In WO 9612051 A1 ist ebenfalls ein Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimidoberflächen beschrieben, bei dem die erste Metallschicht durch Zersetzung von flüchtigen Metallverbindungen mit einem Glimmentladungsverfahren erzeugt wird. Als abscheidbare Metalle werden insbesondere

Palladium, Kupfer, Gold und Platin genannt sowie andere Metalle, die eine für die nachfolgende stromlose Metallabscheidung katalytische Metallschicht ausbilden können. Die Metallschichten werden hierbei in Gegenwart einer Gas-  
mischung gebildet, die inerte Gase und Sauerstoff enthält. Dadurch wird das  
5 Problem gelöst, daß die gebildeten Metallschichten nach einer üblicherweise  
vorgenommenen Temperungsbehandlung zur Verfestigung der Schichten auf  
dem Substrat mit wäßrig-alkalischen Lösungen, beispielsweise einer Lösung  
zum Entwickeln von auf den Metallschichten aufgetragenen Photoresistschich-  
ten, in Kontakt gebracht wird. Bei den bis dahin bekannten Verfahren sank die  
10 Haftfestigkeit der Metallschichten bei einer derartigen Behandlung schlagartig  
auf sehr kleine Werte ab. Dabei lösten sich die Metallschichten von den Poly-  
imidoberflächen in Einzelfällen vollständig ab.

Auch in dem wissenschaftlichen Artikel "Thin Palladium Films Prepared by  
15 Metal-Organic Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition" in Thin Solid  
Films, Band 157 (1988), Seiten 81 bis 86, von E. Feurer und H. Suhr ist ein  
Verfahren zur Beschichtung von Polyimidoberflächen beschrieben. Zur Her-  
stellung möglichst reiner Palladiumschichten wurden die Abscheidungs- und  
Nachbehandlungsbedingungen variiert. Eine Beschichtung in einem reinen Ar-  
20 gonplasma führte zu mit Kohlenstoff verunreinigten Schichten. Durch nachfol-  
gende Sauerstoffbehandlung im Plasma konnte eine bereits recht reine Palla-  
diumschicht erhalten werden. Durch eine weitere Nachbehandlung in einem  
Wasserstoffplasma wurde der Metallgehalt der Schicht nicht wesentlich erhöht.  
Auf einem anderen Herstellungsweg durch Abscheidung aus einem Sauerstoff-  
25 plasma konnte zwar eine von Kohlenstoff freie Schicht erhalten werden. Jedoch  
bestand die Schicht nun nicht aus Palladium sondern aus Palladiumoxid. Die  
Oxidschicht wurde durch nachfolgende Behandlung in einem Wasserstoffplas-  
ma zu reinem Palladium umgewandelt.

30 Es hat sich gezeigt, daß Polyimid gegenüber herkömmlichen Epoxidharzmate-  
rialien, die üblicherweise für die Herstellung von Leiterplatten eingesetzt wer-  
den, zwar eine ausgezeichnete Wärmestabilität aufweist. Jedoch sind die di-  
elektrischen Eigenschaften dieses Polymers ( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ ) für manche Anwendun-  
gen nicht gut genug, so daß Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich mit

- aus diesem Material hergestellten Schaltungsträgern nicht in jedem Fall realisiert werden können. Außerdem nimmt das Polymer durch die galvanotechnische Behandlung, bei der wäßrige Lösungen zum Beschichten verwendet werden, Wasser auf. Auch dadurch werden die dielektrischen Eigenschaften beeinträchtigt. Die Wasseraufnahme ist bei Verwendung von alkalischen Lösungen besonders stark ausgeprägt. Außerdem kann sich unter Umständen auch kein ausreichend hafter Verbund zwischen den Metallschichten und dem Grundmaterial ausbilden.
- 10 Aus diesem Grunde wurden auch Versuche unternommen, besser geeignete Materialien für die Herstellung von Hochleistungsschaltungsträgern hafter mit Metall zu beschichten. In DE P 37 44 062 A1 ist ein Verfahren zur Beschichtung von Fluoropolymeren offenbart. Auch in diesem Fall wird das Grundmaterial
- 15 zuerst in einer Glimmentladungszone gereinigt und angeätzt und anschließend eine erste Metallschicht durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen, beispielsweise von Palladium-, Platin-, Gold- und Kupferverbindungen, in einer Glimmentladungszone abgeschieden. Auf diese Metallschicht können wiederum weitere Metallschichten aus einem stromlosen Kupfer- oder Nickelbad niedergeschlagen werden.
- 20 Die bekannten Verfahren zur Bildung festhaftender und ausreichend dicker Metallschichten auf Polymerträgermaterialien gehen davon aus, eine erste Metallschicht in der Glimmentladungszone zu bilden und darauf eine zweite Metallschicht galvanotechnisch zu erzeugen, wobei in der Regel ein stromloses Beschichtungsverfahren bevorzugt wird, um keinen Beschränkungen bezüglich
- 25 der für die elektrolytische Metallabscheidung erforderlichen hohen elektrischen Leitfähigkeit der mit einem Glimmentladungsverfahren erzeugten ersten Metallschicht unterworfen zu sein. Für die elektrolytische Metallabscheidung müßten nämlich relativ dicke erste Metallschichten in der Glimmentladung gebildet werden, beispielsweise 0,5 µm bis 1 µm dicke Schichten. Hierzu müßte eine lange
- 30 Beschichtungszeit vorgesehen werden, so daß das Verfahren wegen der hohen Investitionskosten für die Beschichtungsanlage zu teuer werden würde. Aus diesem Grunde muß die erste Metallschicht für die nachfolgende stromlose Beschichtung katalytische Eigenschaften aufweisen. Hierauf wird auch bereits

in WO 9612051 A1 hingewiesen. Für eine katalytisch wirksame Beschichtung werden üblicherweise Edelmetalle, wie Palladium, Platin, Gold und Kupfer, eingesetzt.

- 5 Es hat sich ferner herausgestellt, daß mit den bekannten Verfahren, bei denen das polymere Grundmaterial zum Erreichen einer ausreichenden Haftfestigkeit immer zuerst in einem Reinigungs- und Ätzverfahren vorbehandelt werden muß, um eine ausreichende Reinigung der Oberfläche und Haftfestigkeit des
- 10 aufgetragenen Metallfilmes zu erreichen, für Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich nicht geeignet ist. Die erhaltenen elektrischen Charakteristika der mit diesen Verfahren herstellbaren Schaltungsträger genügen in meisten Fällen nicht den Anforderungen.

- 15 Beispielsweise wird in der DE 37 44 062 A1 angegeben, daß die Vorbehandlung zur Reinigung und zum Ätzen der Oberflächen mit einem Plasma-Ätzprozeß durchgeführt wird. Vorzugsweise werden dem inerten Trägergas hierzu reaktive Gase, beispielsweise Sauerstoff oder Tetrafluormethan-Sauerstoff, zugesetzt. Nach einem Beispiel kann eine Mischung von Tetrafluor-
- 20 methan/Sauerstoff im Verhältnis von 1/3,5 verwendet werden. Es hat sich aber herausgestellt, daß die mit diesem Ätzprozeß erhaltenen Oberflächen sehr rauh sind. Die Mittenrauhwerte  $R_a$  liegen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Damit sind Metallisierungen auf derartigen Oberflächen nicht für die Herstellung von Schaltungsträgern für einen Einsatz im GHz-Bereich geeignet.

- 25 Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht von daher darin, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere haftfest mit Metall beschichtete Trägermaterialien für die Herstellung von Schaltungsträgern bereitzustellen, die für Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich geeignet sind.

- 30 Das Problem wird gelöst durch das Verfahren gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben. Bevorzugte Anwendungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 10 und 11 angegeben.

Zur Lösung des Problems werden Fluoropolymere als Trägermaterialien eingesetzt. Beispielsweise ist Polytetrafluorethylen (PTFE) für derartige Anwendungen besonders gut geeignet, da es eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante aufweist ( $\epsilon = 2,1$  bei  $10^8$  Hz,  $22^\circ\text{C}$ ).

Um die vorteilhaften Eigenschaften dieses Materials auszunutzen, hat es sich als unabdingbar herausgestellt, glatte Oberflächen des Materials haftfest zu beschichten. Zu starkes Aufrauen beeinträchtigt dagegen die Signalübertragung und ist zudem für die Feinstleiteranwendungen ungeeignet.

Üblicherweise sind glatte Oberflächen zwar weniger gut geeignet, um darauf haftfest Metalle abzuscheiden. Beispielsweise können haftfeste Metallschichten durch eine zuerst niedergeschlagene Palladiumschicht mit dem Glimmentladungsverfahren auf derart glatten dielektrischen Oberflächen und ein nachfolgendes Überziehen dieser Schicht mit einer Kupferschicht mit einem stromlosen Metallisierungsverfahren nicht gebildet werden. Dies gelingt bei Anwendung bekannter Verfahren nur, wenn stark aufgeraut wurde. Im allgemeinen bilden Fluoropolymere mit anderen Stoffen nämlich nur äußerst schwache Wechselwirkungen aus, so daß eine Haftfestigkeit aufgebrachtter Metallschichten bisher nur durch eine ausreichende Aufrauung des Fluoropolymeren gelang. Der Haftungsmechanismus wird in diesem Fall üblicherweise im Sinne einer "Verkrallung" der Metallschicht im Grundmaterial verstanden.

Überraschenderweise wurde aber festgestellt, daß die gewünschten glatten Oberflächen dann haftfest beschichtet werden können, wenn anstelle der Edelmetallschichten erfindungsgemäß eine erste Nickel enthaltende Metallschicht auf den Fluoropolymeroberflächen durch Zersetzen flüchtiger Nickelverbindungen mit dem Glimmentladungsverfahren gebildet und nachfolgend eine zweite Metallschicht auf der Nickelschicht aus einem Metallisierungsbad abgeschieden wurde. Der Polymer/Metall-Verbund wies in diesem Falle eine hervorragende Haftfestigkeit auf, wobei die Eigenschaften der erzeugten Metallschichten auch für Hochfrequenzanwendungen im GHz-Bereich sehr gut waren. Selbstverständlich können haftfeste Metallschichten mit dem erfindungsgemäßen Verfah-

ren auch auf Fluoropolymeren erzeugt werden, die durch vorangehende Reinigungs- und Ätzverfahren stärker aufgerauht wurden. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren ist diese Aufrauhung jedoch nicht zwingendes Erfordernis für eine ausreichende Haftfestigkeit der Metallschichten auf dem Polymeren und zudem nachteilig für die stromleitenden Eigenschaften metallisierter Fluoropolymere bei Höchsthäufigkeitsanwendungen.

Neben Polytetrafluorethylen können auch andere Fluoropolymere eingesetzt werden, die eine niedrige Dielektrizitätskonstante aufweisen, beispielsweise Polychlortrifluorethylen ( $\epsilon = 2,36$  bei  $10^8$  Hz,  $25^\circ\text{C}$ ) oder fluoriertes Polyethylenpropylen ( $\epsilon = 2,0$  bei  $10^2$  bis  $10^6$  Hz,  $25^\circ\text{C}$ ).

Um möglichst reine Metallschichten bei der Durchführung des Glimmentladungsverfahrens zu bilden, werden die Schichten nach deren Bildung vorzugsweise ebenfalls unter Einwirkung einer Glimmentladung nachbehandelt: Zuerst wird die Metallschicht in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre nachoxidiert. Dabei werden während des Abscheidungsprozesses durch unvollständige Zersetzung von Kohlenstoff enthaltenden flüchtigen Nickelverbindungen in die Schicht gelangende Kohlenstoffverbindungen zu Kohlenoxidverbindungen, beispielsweise Kohlendioxid, umgewandelt und damit diese Verbindungen aus der Schicht ausgetrieben. Um dabei entstehende Nickeloxide wieder in Nickel umzuwandeln, werden die Metallschichten anschließend in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre reduziert.

Die zweite Metallschicht wird vorzugsweise auf stromlosem Wege abgeschieden. In einer anderen Ausführungsform kann die zweite Metallschicht zwar auch durch elektrolytische Metallabscheidung gebildet werden. Hierzu müssen jedoch dickere erste Metallschichten im Glimmentladungsverfahren erzeugt werden, da eine elektrolytische Beschichtung nur auf einer ausreichend elektrisch leitfähigen Metallschicht möglich ist.

Als zweite Metallschicht wird vorzugsweise wiederum eine Nickelschicht oder eine Legierungsschicht von Nickel mit Bor oder Phosphor abgeschieden. Selbstverständlich können auch andere Metalle abgeschieden werden, bei-

spielsweise anstelle von Nickel auch Kupfer, Kobalt, Gold, Palladium, Platin, Zinn, Blei sowie Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Elementen.

- 5 Vor der Metallabscheidung werden die Substrate vorzugsweise vorbehandelt. Beispielsweise können sie in einem Glimmentladungsverfahren gereinigt und angeätzt werden. Hierzu wird das Fluoropolymer-Laminat in den Plasmareaktor, beispielsweise einen Parallelplattenreaktor gebracht und zwischen den Elektroden plaziert. Anschließend wird der Reaktorraum evakuiert und zur Reinigung und Anätzung ein Ätzgas eingeführt. Als Reinigungs- und Ätzgas kann  
10 beispielsweise ein Sauerstoff/Tetrafluormethan-Gemisch verwendet werden. Alternativ können auch reine Edelgasatmosphären oder Sauerstoff eingesetzt werden. Der Druck des Ätzgases im Reaktorraum wird auf mindestens etwa 10 Pa eingestellt. Die obere Grenze ergibt sich aus Praktikabilitätsgründen zu  
15 etwa 1500 Pa, vorzugsweise etwa 300 Pa. Zur Reinigung und Anätzung wird dann die Glimmentladung beispielsweise durch Hochfrequenzentladung (13,56 MHz) gezündet. Die Leistung des Hochfrequenzgenerators wird beispielsweise auf 0,5 Watt/cm<sup>2</sup> Substratoberfläche eingestellt. Die Temperatur des Substrats liegt im allgemeinen oberhalb von Raumtemperatur und beträgt  
20 beispielsweise etwa 100°C. Die Vorbehandlungszeit beträgt von etwa 0,1 bis etwa 30 Minuten, vorzugsweise von etwa 6 bis etwa 10 Minuten.

- Die Vorbehandlungsbedingungen werden so eingestellt, daß eine möglichst glatte Substratoberfläche erhalten wird. Der Mittenrauhwert  $R_a$  der Fluoropolymeroberflächen soll nach Durchführung der Vorbehandlung mit dem Glimmentladungsverfahren, gemittelt über 1 µm<sup>2</sup>, höchstens 100 nm, vorzugsweise höchstens 20 nm, betragen. Der Mittenrauhwert  $R_a$  wird hierzu nach der Methode einer Deutschen Norm (DIN 4762/1E, ISO/DIS 4287/1) ermittelt.
- 25

- 30 Um derartig glatte Oberflächen zu erhalten, wird das Ätzgas während der Einwirkung auf die Oberflächen auf einen Druck von mindestens 20 Pa, vorzugsweise mindestens 50 Pa, eingestellt.

Es hat sich ferner überraschenderweise herausgestellt, daß mit einer Sauer-

stoff/Tetrafluormethan-Mischung sehr glatte Oberflächen erhalten werden können. Unter diesen Bedingungen steigt die Rauhtiefe  $R_a$  während des Ätzprozesses nicht an, sondern sinkt sogar. Dadurch ist gewährleistet, daß die für Hochfrequenzanwendungen geeigneten Oberflächeneigenschaften des Dielektrikums während des Ätzverfahrens nicht verloren gehen.

Nach Abschluß des Reinigungs- und Ätzverfahrens wird der Reaktor wieder evakuiert. Anschließend wird Metall auf den dielektrischen Oberflächen niedergeschlagen. Hierzu wird die flüchtige Nickelverbindung mit einem Trägergas in den Reaktorraum eingelassen.

Als flüchtige Nickelverbindungen werden vorzugsweise organische Nickelverbindungen eingesetzt, beispielsweise  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Nickel, Bis-( $\pi$ -methylcyclopentadienyl)-Nickel, Bis-( $\pi$ -dimethylcyclopentadienyl)-Nickel, Bis-( $\pi$ -pentamethylcyclopentadienyl)-Nickel,  $\pi$ -Methylcyclopentadienyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Nickel und Bis-( $\pi$ -cyclopentadienyl)-Nickel. Außerdem können auch Nickeltetracarbonyl und Bis-(triphenylphosphin)-dicarbonyl-Nickel eingesetzt werden. Die letztgenannten Verbindungen sind jedoch besonders giftig und daher weniger gut geeignet. Als Trägergase kommen beispielsweise Wasserstoff, Argon und Mischungen dieser Gase in Betracht.

Zur Nickelabscheidung wird ein Druck von etwa 10 Pa bis etwa 1500 Pa, vorzugsweise von etwa 50 bis etwa 300 Pa, im Reaktorraum eingestellt. Während der Metallabscheidung wird ständig ein Gasstrom der flüchtigen Verbindung in dem Trägergasstrom über die Substratoberfläche geführt. Hierzu wird der Trägergasstrom durch ein außerhalb des Reaktors angeordnetes Reservoir für die Nickelverbindung geleitet, so daß die Nickelverbindung verdampft und dadurch in den Gasstrom überführt wird. Zur Abscheidung wird die Glimmentladung zwischen den Reaktorelektroden gezündet. Es wird wiederum vorzugsweise eine Hochfrequenzentladung gebildet (z.B. 13,56 MHz). Die Leistung des Hochfrequenzgenerators wird beispielsweise auf Werte von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Watt/cm<sup>2</sup> Substratoberfläche eingestellt. Die Temperatur des Substrats wird im allgemeinen auf Werte oberhalb von Raumtemperatur eingestellt, beispielsweise auf Werte um 100°C. Die Abscheidungszeit richtet sich nach der ge-



wünschten Nickelschichtdicke. Üblicherweise wird eine Beschichtungszeit von etwa 0,2 bis etwa 15 Minuten und vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 8 Minuten eingestellt. Die Dicke der erhaltenen Nickelschicht beträgt etwa 5 bis etwa 500 nm.

5

Nach Bildung der Nickelschicht wird vorzugsweise ein Nachbehandlungszyklus angeschlossen, mit dem die gebildete Nickel enthaltende Schicht zuerst nach-oxidiert und dann reduziert wird. Hierzu wird nach Evakuierung der Reaktorkammer Sauerstoff eingeleitet. Zur Oxidation der Kohlenstoffspezies in der Schicht wird wiederum die Glimmentladung gezündet. Anschließend wird Wasserstoff in den Reaktorraum eingeleitet und die gebildeten Nickeloxide in der Glimmentladung zu metallischem Nickel reduziert.

10

Danach können auf die gebildete erste Metallschicht mit üblichen galvanotechnischen Verfahren weitere Metallschichten aufgebracht werden. Vorzugsweise wird Nickel aus einem stromlosen Bad abgeschieden. Geeignet sind beispielsweise Vernickelungsbäder mit hypophosphoriger Säure oder mit deren Salzen sowie Bäder mit Boranen als Reduktionsmittel.

15

Für die Schichtbildung werden die folgenden stromlosen Nickelbäder bevorzugt eingesetzt:

20

1. Stromloses Nickelbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel zur Erzeugung von Nickel/Phosphor-Schichten:

25

Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	25 bis 30 g/l
Natriumhypophosphit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	30 g/l
Citronensäure	2 g/l
Essigsäure	5 g/l
Aminoessigsäure	10 g/l
Blei (als Bleiacetat)	2 mg/l
pH-Wert	6,2
Temperatur	80 bis 84°C

30

Die erhaltene Nickel/Phosphor-Schicht enthält etwa 4 Gew.-% Phosphor.

Anstelle von Nickelsalzen können auch Kobaltsalze zur Abscheidung von Kobalt/Phosphorschichten oder eine Mischung von Nickel- mit Kobaltsalzen zur Abscheidung von Nickel/Kobalt/Phosphor-Schichten verwendet werden.

5

2. Stromlose Nickelbäder mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel zur Erzeugung von Nickel/Bor-Schichten:

10	2a.	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	25 g/l
		Dimethylaminoboran	4 g/l
		Natriumsuccinat	25 g/l
		Natriumsulfat	15 g/l
		pH-Wert	5,0
		Temperatur	60°C
15	2b.	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	40 g/l
		Dimethylaminoboran	1 bis 6 g/l
		Natriumcitrat	20 g/l
		Milchsäure (85 Gew.-%ig)	10 g/l
	20	pH-Wert	7,0
		Temperatur	40°C
25	2c.	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )	50 g/l
		Dimethylaminoboran	2,5 g/l
		Natriumcitrat	25 g/l
		Milchsäure (85 Gew.-%ig)	25 g/l
		Thiodiglykolsäure	1,5 mg/l
		pH-Wert	6 bis 7
30		Temperatur	40°C

Es können auch Bäder mit Nickelchlorid oder Nickelacetat anstelle von Nickelsulfat verwendet werden. Als Reduktionsmittel ist auch Diethylaminoboran anstelle von Dimethylaminoboran geeignet.

Anstelle von Nickel können auch Kobalt, Kupfer oder andere Metalle in üblicher Weise abgeschieden werden. In einer weiteren Verfahrensvariante kann an-  
stelle einer stromlos erzeugten Schicht auch eine elektrolytisch abgeschiedene  
Schicht gebildet werden. Auch hierzu werden übliche Abscheideverfahren, vor-  
zugsweise für Nickel, eingesetzt. Auf die zweite Metallschicht können weitere  
Metallschichten aus stromlosen oder elektrolytischen Metallisierungsbädern nie-  
dergeschlagen werden.

Das beschriebene Verfahren eignet sich zum Bilden von Leiterstrukturen auf  
den Substratoberflächen. Hierzu können unterschiedliche strukturbildende Ver-  
fahrenstechniken angewendet werden. Die Leiterstrukturen können beispiels-  
weise durch einen Ätzprozeß gebildet werden, indem auf die erhaltene Metall-  
schicht ein geeigneter Ätzresist aufgebracht wird, beispielsweise eine Photore-  
sistfolie, ein Photoresistlack oder ein Siebdrucklack. Nach der für Photoresiste  
erforderlichen Strukturierung durch Belichten und Entwickeln werden die freige-  
legten, nicht den späteren Leiterstrukturen zuzuordnenden Metallschichtberei-  
che durch Abätzen entfernt. Anschließend kann der Resist von dem gebildeten  
Schaltungsträger wieder abgelöst werden. Eine andere Verfahrensvariante be-  
steht darin, die zu bildenden Leiterstrukturen vor der Metallschichtbildung durch  
Aufbringen und Strukturieren von Resistschichten zu erzeugen. Die Metallstruk-  
turen entstehen in diesem Fall automatisch bei der Metallisierung. Nach Ab-  
schluß des Metallisierungsprozesses wird die Resistschicht entfernt, so daß  
allein die Leiterstrukturen an den nicht von Resist bedeckten Stellen zurück-  
bleiben. Selbstverständlich können auch kombinierte Techniken eingesetzt wer-  
den, beispielsweise die sogenannte Semiadditivtechnik, bei der zuerst eine  
ganzflächige Metallschicht gebildet wird, auf die dann eine Resistschicht aufge-  
bracht wird. Nach dem Strukturieren der Resistschicht durch Belichten und Ent-  
wickeln werden weitere Metallschichten an den freigelegten Stellen abgeschie-  
den. Nach dem Entfernen des Resists werden die nicht den Leiterstrukturen  
entsprechenden Metallschichtbereiche der zuerst aufgetragenen Metallschicht  
durch Abätzen entfernt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch zur Bildung von Plasmaätzmasken  
geeignet. Diese werden beispielsweise auf bereits hergestellte Schaltungsträger

aufgebracht, um mit deren Hilfe mit einem Glimmentladungsverfahren nachträglich Löcher in das Substrat ätzen zu können. Das Verfahren zur Herstellung dieser Masken entspricht dem zur Herstellung von Leiterstrukturen auf Schaltungsträgern. Die zu bildenden Löcher im Substratmaterial müssen in der erhaltenen Metallschicht ebenfalls als Löcher erscheinen, damit das Plasmaätzgas durch diese hindurchgreifen kann.

Zur Fertigstellung eines Schaltungsträgers können mehrere Schaltungsträgerebenen nach der vorgenannten Methode ein- oder beidseitig mit Leiterzugstrukturen versehen werden. Anschließend können mehrere dieser Schaltungsträgerebenen ganzflächig miteinander verschweißt werden (Laminationsprozeß). Auf den Außenflächen dieses Pakets können wiederum Leiterzugstrukturen erzeugt werden. Zur Verbindung mehrerer Leiterzugebenen in dem Stapel werden zuerst Löcher gebildet, die die einzelnen Metallstrukturen in den Einzellagen anschneiden. Hierzu werden beispielsweise auf den Außenseiten des Stapels geeignete Metallmasken nach dem vorgenannten Verfahren gebildet und durch die in diesen Masken enthaltenen Löcher hindurch Löcher in das Substrat geätzt, beispielsweise in einer Glimmentladung. Nachträglich können die erzeugten Lochwände mit galvanotechnischen Methoden mit Metall beschichtet werden, um die einzelnen Ebenen elektrisch miteinander zu verbinden.

Auf die Außenseiten der derart gebildeten Schaltungsträger können nunmehr aktive und passive Bauelemente mechanisch und elektrisch montiert werden.

25

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

30	Substratmaterial:	Teflon® FEP (Firma DuPont de Nemours, Inc. USA), (Größe 40 cm x 40 cm x 50 µm)
	Reaktor:	Parallelplattenreaktor
	Frequenz:	13,56 MHz

15

## 1. Vorbehandlung:

Gas: Sauerstoff (100 sccm<sup>1)</sup>)/Tetrafluormethan  
(40 sccm)

Elektrodentemperatur: 25°C

5 Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,63 Watt/cm<sup>2</sup>

Behandlungsdauer: 8 min

<sup>1)</sup> sccm: Standard-cm<sup>3</sup> (Gasfluß, gemessen bei 25°C)

## 10 2. Abscheidung:

Trärgas: Argon (15 sccm)/Wasserstoff (300 sccm)

Metallorganische Verbindung:  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Nickel

Temperatur des Vorratsbehälters: 65°C

Elektrodentemperatur: 80°C

15 Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,26 Watt/cm<sup>2</sup>

Beschichtungsdauer: 10 min

## 3. Oxidation:

20 Gas: Sauerstoff (100 sccm)

Elektrodentemperatur: 80°C

Druck im Reaktor: 160 Pa

Leistungsdichte: 0,63 Watt/cm<sup>2</sup>

Behandlungsdauer: 4 min

25

## 4. Reduktion:

Gas: Wasserstoff (100 sccm)

Elektrodentemperatur: 80°C

Druck im Reaktor: 160 Pa

30 Leistungsdichte: 1,26 Watt/cm<sup>2</sup>

Behandlungsdauer: 6 min

Die Teflon®-Folie wurde auf die untere Elektrode eines Parallelplattenreaktors gelegt. Der Reaktor wurde auf den angegebenen Druck evakuiert und das Plas-

ma gezündet. Nach der Vorbehandlung wurde die Nickelverbindung in einem Verdampfer mit dem Trägergas bei Reaktorkammerdruck durchströmt, unmittelbar vor Eintritt in die Reaktorkammer mit dem Wasserstoffstrom vereinigt und in die Glimmentladungszone eingebracht. Innerhalb von 10 Minuten bildete sich auf der glatten Teflon®-Oberfläche ein porenfreier nickelhaltiger Film mit einer Dicke von 10 bis 50 nm. Anschließend wurde der Film noch unter vorstehend angegebenen Bedingungen oxidiert und danach reduziert.

Der erhaltene Film wurde in einem stromlosen Nickelbad mit der folgenden Zusammensetzung:

	Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )	20 g/l
	Dimethylaminoboran	2 bis 3 g/l
	Natriumsulfat	2 g/l
15	Milchsäure (90 Gew.-%ig)	20 g/l
	pH-Wert	5,3 bis 5,6

bei einer Badtemperatur von 55°C verstärkt und anschließend elektrolytisch verкупfert. Danach wurden Leiterzüge aus der erhaltenen Metallschicht mit aus der Leiterplattentechnik bekannten Strukturierungsverfahren gebildet.

#### Beispiel 2:

25	Substratmaterial:	Teflon® FEP (Firma DuPont de Nemours, Inc., USA), (Größe 40 cm x 40 cm x 50 µm)
	Reaktor:	Parallelplattenreaktor
	Frequenz:	13,56 MHz
30	1. Vorbehandlung:	
	Gas:	Sauerstoff (100 sccm)/Tetrafluormethan (40 sccm)
	Elektrodentemperatur:	25°C
	Druck im Reaktor:	160 Pa
	Leistungsdichte:	0,63 Watt/cm²

Behandlungsdauer: 8 min

2. Abscheidung:

- Trärgas: Wasserstoff (100 sccm)/Argon (50 sccm)
- 5 Metallorganische Verbindung: Nickeltetracarbonyl (50 sccm)
- Temperatur des Vorratsbehälters: 25°C
- Elektrodentemperatur: 25°C
- Druck im Reaktor: 160 Pa
- Leistungsdichte: 0,13 Watt/cm<sup>2</sup>
- 10 Beschichtungsdauer: 10 min

- Eine Teflon®-Folie wurde auf die untere Elektrode des Reaktors gelegt. Der Reaktor wurde auf den angegebenen Druck evakuiert und dann das Plasma zur Vorbehandlung gezündet. Anschließend wurde das Vorbehandlungsgas aus der Reaktorkammer wieder entfernt, danach die Trärgasatmosphäre zur nachfolgenden Metallabscheidung bis zum gewünschten Druck eingelassen und erneut das Plasma gezündet. Die Nickelverbindung wurde in einen Vorlagekolben unter Normaldruck mit Trärgas durchströmt und über eine Drossel in die Glimmentladungszone eingebracht. Innerhalb von 10 min wurde auf der glatten Probenoberfläche ein porenfreier Nickel enthaltender Film mit einer Dicke von 30 bis 100 nm haftfest abgeschieden.

- Danach wurde die Teflon®-Folie aus dem Reaktor entfernt und ein Photoresist auf die Metallschicht aufgebracht. Die Resistschicht wurde nach üblichen Verfahren durch Belichten und Entwickeln mit einem Muster strukturiert. Danach wurden die vom Resist freigelegten Bereiche geätzt, so daß die Metallschicht in diesen Bereichen entfernt wurde. Anschließend wurde die Resistschicht wieder entfernt.

30 Beispiel 3:

Substratmaterial: Teflon® FEP (Firma DuPont de Nemours, Inc., USA), (Größe 40 cm x 40 cm x 50 µm)

Reaktor: Parallelplattenreaktor

18

	Frequenz:	13,56 MHz
	1. Vorbehandlung:	
5	Gas:	Sauerstoff (100 sccm)/Tetrafluormethan (40 sccm)
	Elektrodentemperatur:	100°C
	Druck im Reaktor:	160 Pa
	Leistungsdichte:	0,63 Watt/cm <sup>2</sup>
	Behandlungsdauer:	8 min
10	2. Abscheidung:	
	Trärgas:	Wasserstoff (100 sccm)/Argon (15 sccm)
	Metallorganische Verbindung:	Bis-( $\pi$ -cyclopentadienyl)-Nickel (25 mg/min)
	Temperatur des Vorratsbehälters:	90°C
15	Elektrodentemperatur:	100°C
	Druck im Reaktor:	160 Pa
	Leistungsdichte:	0,26 Watt/cm <sup>2</sup>
	Beschichtungsdauer:	4 min
20	3. Oxidation:	
	Gas:	Sauerstoff (100 sccm)
	Elektrodentemperatur:	100°C
	Druck im Reaktor:	160 Pa
	Leistungsdichte:	0,63 Watt/cm <sup>2</sup>
25	Behandlungsdauer:	4 min
	4. Reduktion:	
	Gas:	Wasserstoff (100 sccm)
	Elektrodentemperatur:	100°C
30	Druck im Reaktor:	160 Pa
	Leistungsdichte:	1,26 Watt/cm <sup>2</sup>
	Behandlungsdauer:	6 min

Eine Teflon®-Folie wurde auf die untere Elektrode des Reaktors gelegt. Der



Reaktor wurde auf den angegebenen Druck evakuiert und zur Vorbehandlung das Plasma gezündet. Zu anschließender Metallabscheidung wurde die Nickelverbindung im Verdampfer mit dem Argon als Trägergas bei Reaktorkammerdruck überströmt, unmittelbar vor Eintritt in die Reaktorkammer mit dem Wasserstoffstrom vereinigt und in die Glimmentladungszone eingebracht. Auf der Probenoberfläche wurde ein Nickel enthaltender Film von 10 bis 50 nm Dicke abgeschieden, der anschließend unter den vorgenannten Bedingungen oxidiert und reduziert wurde.

Danach wurde die erhaltene Nickelschicht in einem handelsüblichen stromlosen Nickelbad verstärkt und anschließend elektrolytisch verkupfert. Zur Bildung von Leiterzugstrukturen wurden wieder bekannte Verfahren zur Strukturierung angewendet.

Beispiel 4:

Es wurden folgende Grundmaterialien beschichtet:

- 4A) Novoflon, FEP-Folie (Firma Nowofol Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG, Siegsdorf, DE), 50 µm Dicke, transparent
- 4B) Teflon® FEP, 50 µm Dicke
- 4C) PTFE-Folie (Firma Norton Pampus GmbH, Willich, DE), 50 µm Dicke
- 4D) PTFE-Folie (Firma Norton Pampus GmbH, Willich, DE), einseitig geätzt, 50 µm Dicke

Die Folien waren jeweils 40 cm x 40 cm groß. Sie wurden ohne weitere Vorbehandlung folgendem vierstufigen Plasma-Prozeß unterworfen (Tabelle 1).

Bei dem jeweils eingesetzten Polymersubstrat handelte es sich entweder um unlaminierte oder laminierte Polymerfolien (Träger: kupferkaschierter FR4-Epoxykern von etwa 1 mm Dicke). Die Vorbehandlung des Polymers (Schritt 1) diente zur Anätzung der Polymeroberflächen. In einer 8 Minuten langen Ätzbehandlung in der Glimmentladung wurden die Oberflächen mehrere µm tief abgetragen. Hierbei verringerte sich die mittlere Rauhtiefe ( $R_a$ ) der Oberfläche.

Dies wurde durch AFM (atomic force microscopy)-Messungen nachgewiesen (Tabelle 2). Hierzu wurde die Probe mit einer sehr feinen Spitze abgerastert und die Höhenauslenkung in Abhängigkeit vom jeweiligen Ort der Spitze nach DIN 4768/1 gemessen ( $R_a$ : Mittenrauhwert in [Nanometer]).

5

Die Metallabscheidung führte zu einem Film mit hohem Nickelanteil auf den Polymeroberflächen (Stufe 2). Dieser Film wurde in zwei anschließenden Prozessschritten zunächst oxidiert (Stufe 3) und anschließend reduziert (Stufe 4). Hierbei entstanden katalytisch aktive Nickelspezies auf der Polymeroberfläche, die in einem stromlosen Nickelbad mit Boranverbindungen als Reduktionsmittel zur homogenen Abscheidung eines metallischen Nickel/Bor-Filmes führten (Badtemperatur: 50°C).

10

Die metallische Nickelschicht wies eine Dicke von etwa  $(200 \pm 100)$  nm auf. Das Substrat wurde anschließend 24 Stunden lang bei 100°C getempert. Danach wurde eine 15 bis 20  $\mu$ m dicke Kupferschicht elektrolytisch aufgebracht.

15

Unmittelbar nach der elektrolytischen Abscheidung wurde die Haftfestigkeit der Metallschicht gemessen. Die Haftung beim Schältest betrug bei den Versuchen 4A) und 4B) jeweils über 10 N/cm, ohne daß weitere Temperungsschritte erforderlich waren.

20

Tabelle 1: Vierstufen-Plasma-Prozeß:

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
Prozeßschritt	Substratvorbe- handlung	Metallabschei- dung	Oxidation der Schicht	Reduktion der Schicht
Gas	O <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Gasfluß [sccm/min] <sup>1)</sup>	100 (O <sub>2</sub> ) 40 (CF <sub>4</sub> )	100 (H <sub>2</sub> ) 15 (Ar durch Verdampfer)	100	100
Menge Ni-Ver- bindung [mg/Zyklus]	-	200 (~ 5 sccm/ min) <sup>1)</sup>	-	-
Leistung. [Watt]	1000	300	1000	2000
Druck [Pa]	160	160	160	160
Behandl.zeit [min]	8	4	4	6
Temperatur [°C]				
Verdampfer:	90	90	90	90
Zuleitung:	110	110	110	110
Kammer:	100	100	100	100

<sup>1)</sup> sccm: Standard-cm<sup>3</sup> (Gasfluß, gemessen bei 25°C)

Tabelle 2: Rauhtiefe der PTFE-Folie (Probe 4C) bei der CF<sub>4</sub>-Behandlung

Vorbehandlung [min]	R <sub>a</sub> <sup>1)</sup> [nm]
0	4,7
2	4,5
4	3,0
8	1,7

<sup>1)</sup> R<sub>a</sub> in [nm] über 1 µm<sup>2</sup> gemittelt, jeweils errechnet nach der Methode nach DIN 4762/1E//ISO/DIS 4287/1

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von metallisierten Substratmaterialien, die zur Herstellung von im Gigahertzbereich einsetzbaren elektrischen Schaltungsträgern  
5 geeignet sind, bei dem Fluoropolymeroberflächen aufweisende Substrate mit Metallschichten haftfest überzogen werden, indem
  - a. eine erste Nickel enthaltende Metallschicht auf den Fluoropolymeroberflächen durch Zersetzen flüchtiger Nickelverbindungen mit einem Glimmentladungsverfahren abgeschieden wird und
  - 10 b. eine zweite Metallschicht auf der ersten Metallschicht aus einem Metallisierungsbad abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Metallschicht in folgenden Verfahrenstufen nachbehandelt wird:
  - 15 a1. Behandeln der Metallschicht in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre mit einem Glimmentladungsverfahren,
  - a2. Behandeln der Metallschicht in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre mit einem Glimmentladungsverfahren.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Metallschicht auf stromlosem Wege abgeschieden wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Metallschicht eine Nickelschicht oder eine Legierungsschicht von Nickel mit Bor oder  
25 Phosphor abgeschieden wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als flüchtige Nickelverbindungen organische Nickelverbindungen verwendet werden.  
30
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

net, daß die Fluoropolymeroberflächen vor der Bildung der ersten Metallschicht mit einem Glimmentladungsverfahren in Gegenwart eines Ätzgases derart vorbehandelt werden, daß die Oberflächen sehr glatt sind.

- 5      7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Mittenrauhwert  $R_a$  der Fluoropolymeroberflächen nach Durchführung der Vorbehandlung mit dem Glimmentladungsverfahren höchstens 100 nm, vorzugsweise höchstens 20  $\mu\text{m}$ , gemittelt über 1  $\mu\text{m}^2$ , beträgt.
- 10     8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzgas während der Einwirkung auf die Oberflächen auf einen Druck von mindestens 20 Pa, vorzugsweise mindestens 50 Pa, eingestellt wird.
- 15     9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluoropolymeroberflächen in Gegenwart einer Sauerstoff/Tetrafluormethan-Gasmischung als Ätzgas vorbehandelt wird.
- 20     10. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche zum Bilden von Leiterstrukturen auf den Fluoropolymeroberflächen durch Strukturieren der erhaltenen Metallschichten mit geeigneten Ätzresisten und anschließendes Abätzen der nicht die Leiterstrukturen bildenden Metallschichtbereiche oder durch Strukturieren der Fluoropolymeroberflächen mit geeigneten Resisten und anschließendes Abscheiden von Metallschichten in den die Leiterstrukturen bildenden Bereichen der Fluoropolymeroberflächen.
- 25     11. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Bilden einer Maske zum Plasmaätzen auf den Fluoropolymeroberflächen durch Strukturieren der erhaltenen Metallschichten mit geeigneten Ätzresisten und anschließendes Abätzen der nicht die Maske bildenden Metallschichtbereiche
- 30     oder durch Strukturieren der Fluoropolymeroberflächen mit geeigneten Resisten und anschließendes Abscheiden von Metallschichten in den die Maske bildenden Bereichen der Fluoropolymeroberflächen.



1  
2  
3  
4

1  
2